



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Aline Cristiane dos Ouros

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MICRO E MACROSCÓPICAS
DE NANOCOMPÓSITOS DE PVAL/NANOPARTÍCULAS
ELETROCONDUTORAS**

Florianópolis
2011



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Aline Cristiane dos Ouros

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MICRO E MACROSCÓPICAS
DE NANOCOMPÓSITOS DE PVAL/NANOPARTÍCULAS
ELETROCONDUTORAS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Área de concentração: Físico-química

Orientador: Prof. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires.

Florianópolis
2011

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária
da
Universidade Federal de Santa Catarina

O93e Ouros, Aline Cristiane dos
Estudo das propriedades micro e macroscópicas de
nanocompósitos de PVAL/nanopartículas eletrocondutora
[dissertação] / Aline Cristiane dos Ouros ; orientador,
Alfredo Tibúrcio Nunes Pires. - Florianópolis, SC, 2011.
69 p. : il., grafs., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Programa
de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências

1. Química. 2. Nanotecnologia. I. Pires, Alfredo Tibúrcio
Nunes. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de
Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

Aline Cristiane dos Ouros

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MICRO E MACROSCÓPICAS
DE NANOCOMPÓSITOS DE PVAL/NANOPARTÍCULAS
ELETROCONDUTORAS**

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 18 de fevereiro de 2011.

Prof. Dr. Almir Spinelli
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires
Orientador

Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra

Prof. Dr. Valdir Soldi

Prof. Dr. Nito Angelo Debacher

*Aos meus pais,
Silvana de Jesus Antonielli Ouros e
Cláudio Aparecido dos Ouros.*

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus por me dar a força interior e coragem para concluir este curso e a perseverança de não desistir nunca.

Aos meus familiares, Silvana minha mãe, Cláudio meu pai, Gabriel e Talita meus irmãos, e todos os outros parentes que sempre me incentivaram e apoiaram durante toda esta etapa da minha vida e em todas as outras, agradeço do fundo do meu coração, pois este incentivo foi fundamental pra esta conquista.

Ao Prof. Dr. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires pela orientação, incentivo e dedicação durante todo o desenvolvimento deste trabalho, mas mais ainda, pelo carinho, motivação e exemplo de pessoa e profissional, cujo qual, me ajudou a evoluir muito nesse período de orientação.

Ao Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra por fornecer o espaço físico e auxílio para as medidas de condutividade elétrica.

Ao grupo POLICOM, em especial ao Luiz Gustavo Ecco pela ajuda, apoio e discussões nas medidas de condutividade elétrica.

À Marly da Silveira Soldi pela ajuda e colaboração nas medidas térmicas e mecânicas.

À todo o grupo POLIMAT, pela amizade, apoio, incentivo, auxílio e pelas inúmeras conversas e trocas de conhecimentos, as quais, contribuíram bastante para a minha motivação e formação.

À todos os meus amigos da UFSC, em especial a Luanda, Cony, Luiz Gustavo, Carmem, Jaqueline, Cláudio, Thiago e Gabriel, pelo carinho, parceria e ajuda sempre que precisei.

À Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e a todos os professores do Departamento de Química, especialmente àqueles que contribuíram para minha formação acadêmica;

A todos os professores da banca, por aceitarem fazer parte da mesma;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro.

“Eu não errei dez mil vezes. Eu, com sucesso, descobri dez mil maneiras que não funcionam.”

Thomas Edison, 1847-1931

RESUMO

A obtenção e estudo das propriedades de nanocompósitos poliméricos têm atraído grande interesse de recentes pesquisas. Os nanotubos de carbono e negro de carbono têm mostrado ser um reforço efetivo para modificar as propriedades elétricas, mecânicas e físicas dos materiais. Para a obtenção de nanocompósitos poliméricos, uma dispersão homogênea das nanopartículas na matriz polimérica é um fator preponderante para que as propriedades micro e macroscópicas sejam adequadas a aplicações específicas. Neste trabalho, a dispersão de nanotubos de carbono funcionalizado (NTCF) comparada com nanotubos de carbono não funcionalizado (NTCA) foi investigada em diferentes solventes, com e sem a presença do surfactante (CTAB). Dos sistemas avaliados para a preparação de nanocompósitos em matriz de PVAL, a dispersão das cargas condutoras em água e em presença de CTAB mostrou-se mais adequada. A análise térmica mostrou que a presença de metais nas nanopartículas influi no mecanismo de decomposição dos filmes de nanocompósitos. As características morfológicas dos filmes de nanocompósitos foram densas e sem poros. Os estudos reológicos mostraram que com a diminuição da temperatura e com o aumento da quantidade de NTCF, um aumento na viscosidade do fluido foi obtido. Os valores de condutividades elétricas dos nanocompósitos foram maiores do que do filme de PVAL puro. Nanotubos de carbono não funcionalizados obtiveram os limiares de percolação muito acentuados quando comparados aos dos nanocompósitos com nanotubos de carbono funcionalizados e negro de fumo. A não homogeneidade dos filmes de nanocompósitos induziu as diferenças nos valores de condutividade elétrica em diferentes pontos de filmes de PVAL/NTCF. Com o aumento da pressão aplicada aos filmes de PVAL/NTCF ocorreu um aumento na condutividade elétrica. Ensaio de tração mostraram que em baixas concentrações de nanopartículas, uma maior deformação ocorreu nos nanocompósitos em relação ao PVAL puro, no entanto, maiores concentrações de nanopartículas mostraram uma diminuição na deformação dos filmes. Os espectros de infravermelho e testes de absorção das blendas sugerem a ocorrência da reticulação. Blendas de PVAL/NTN apresentaram maior condutividade elétrica do que PVAL puro, mas com o limiar de percolação não sendo atingido na concentração de 1 g NTCF/100 g da mistura.

Palavras-chave: Nanocompósitos, PVAL, nanotubos de carbono.

ABSTRACT

Obtainment and study of polymer nanocomposites have been attracting great interest of recent researches. Carbon nanotubes and carbon black have been shown to be an effective reinforcement to modify the electrical, mechanical and physical properties of materials. In the fabrication of polymer nanocomposites, a homogeneous dispersion of nanoparticles in the polymer matrix is a main factor for the micro and macroscopic properties to be appropriate to specific applications. In this study the dispersion of functionalized carbon nanotubes (NTCF) in comparison with not functionalized carbon nanotubes (NTCA) was investigated in different solvents, with and without the presence of the surfactant (CTAB). Through the evaluated systems for the PVAL matrix nanocomposites preparation, the conductive fillers dispersed in water and CTAB presence showed to be more appropriate. The thermal analysis showed that the presence of metals in the nanoparticles influences in the nanocomposites films decomposition mechanism. The morphological characteristics of nanocomposites films were dense and without pores. Rheological studies showed that with the temperature decreasing and with the amount of NTCF, an increasing in the fluids viscosity was obtained. The nanocomposites electrical conductivity values were higher than pure PVAL film. Not functionalized carbon nanotubes obtained the insulation-conductor transition very sharp when compared to the nanocomposites of functionalized carbon nanotubes and carbon black. The not homogeneity of the nanocomposites films induced differences in the electrical conductivity values in different points of PVAL/NTCF films. With the pressure increasing applied to the PVAL/NTCF films an electrical conductivity increasing occurred. Tensile tests showed that at low nanoparticles concentrations, a films strain increasing occurred in the nanocomposites when compared to pure PVAL, however, higher nanoparticles concentrations showed a films strain decreasing. The blend infrared spectra and absorption tests suggest the occurrence of the crosslinking. PVAL/NTN blends presented higher electrical conductivity than pure PVAL, but with a not reached insulation-conductor transition at a concentration of 1 g NTCF/100 g of the blend.

Keywords: Nanocomposites, PVAL, carbon nanotubes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Curva do logaritmo da condutividade elétrica em função do aumento da concentração em massa do aditivo condutor em matrizes isolantes.....	7
Figura 2: Formação de caminhos condutores em uma matriz isolante carregada com partículas condutoras sob ação de pressão	8
Figura 3: Esquema ilustrativo da redução do limiar de percolação com o aspecto de partículas idealizadas com a) três b) duas e c) uma dimensões nanométricas.....	9
Figura 4: Formas alotrópicas do carbono. Sendo a- diamante, b- folhas de grafeno ou grafite, c- diamante hexagonal, d- fulereno C ₆₀ , e- fulereno C ₅₄₀ , f- fulereno C ₇₀ , g- carbono amorfo e h- nanotubo de carbono.....	10
Figura 5: Exemplos de estruturas de nanotubos, <i>armchair</i> , zig-zag e quiral respectivamente.....	11
Figura 6: Representação de nanotubos de carbono: (a) de parede múltipla (MWNT) e (b) de parede simples (SWNT)	12
Figura 7: Representação da estrutura do negro de carbono.....	13
Figura 8: Obtenção do PVAL a partir da hidrólise do acetato de polivinila	14
Figura 9: Efeito da massa molar e hidrólise nas propriedades do PVAL15	
Figura 10: Representação da possível interação dos NTC com a matriz de PVAL.....	16
Figura 11: Funcionalização química dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas com o grupo carboxílico.....	19
Figura 12: Representação esquemática da possível interação entre o surfactante CTAB e NTC após sonicação	20

Figura 13: Representação da estrutura primária quitosana onde X representa o grau de acetilação	20
Figura 14: Representação esquemática da quitosana como polieletrólito	21
Figura 15: Morfologia de uma blenda constituída por um polímero A (linha contínua) e um polímero B (linha tracejada), (a) miscíveis, (b) imiscíveis e (c) parcialmente miscíveis	22
Figura 16: Modelo das células amorfas das membranas de (a) PVAL puro, (b) nanocompósitas de PVAL-NTC, (c) mistura de PVAL-QTN e (d) nanocompósito de PVAL-QTN-NTC.....	23
Figura 17: Foto do sistema utilizado para avaliação da dispersão dos nanotubos de carbono	26
Figura 18: Representação esquemática da preparação/obtenção dos filmes de nanocompósitos	27
Figura 19: Desenho esquemático do dispositivo para medição da resistividade elétrica volumétrica pelo método do eletrômetro: (a) vista lateral do eletrodo; (b) vista superior da parte inferior do eletrodo.....	29
Figura 20: Arranjo experimental para o método duas pontas (ou de dois terminais). O circuito elétrico contido no retângulo pontilhado equivale ao tocarmos os pontos A e B do material com os terminais de um multímetro comum.	30
Figura 21: Esquema do sistema utilizado no ensaio eletromecânico	31
Figura 22: Dispositivo utilizado no corte dos filmes para o ensaio de resistência à tração: (a) foto do dispositivo; (b) esquema de funcionamento	32
Figura 23: Dispersão dos NTCA em diferentes solventes e mantidos em repouso durante 0 h, 24 h e 48 h, onde SS e CS inserido na figura denotam sem surfactante e com surfactante, respectivamente	35

Figura 24: Dispersão dos NTCF em diferentes solventes e mantidos em repouso durante 0 h, 24 h e 48 h, onde SS e CS inserido na figura denotam sem surfactante e com surfactante, respectivamente	36
Figura 25: Terceiro dia dos estudos de dispersão de nanotubos em diferentes sistemas, sendo 1- Nanotubos de carbono e 2 – Nanotubos de carbono funcionalizados	37
Figura 26: Filmes de PVAL/NTCF 0,2 % obtidos a partir de dispersões utilizando como solvente (a) etanol sem CTAB e (b) água com CTAB	38
Figura 27: Filmes de PVAL/NTCF 0,2 % obtidos a partir de dispersões utilizando água como solvente (a) sem CTAB e (b) com CTAB	38
Figura 28: Curvas termogravimétricas dos filmes de PVAL puro e de nanocompósitos de PVAL	39
Figura 29: Derivada das curvas termogravimétricas dos filmes de PVAL puro e de nanocompósitos de PVAL	41
Figura 30: Micrografias do filme de PVAL obtidas por MEV, onde: (1) fratura e (2) superfície	42
Figura 31: Micrografias obtidas por MEV dos filmes de nanocompósitos nas proporções de 1 g de nanopartícula/100 g de PVAL, onde: (1) fratura e (2) superfície	43
Figura 32: Dependência da tensão de cisalhamento sob a taxa de cisalhamento de soluções 4 % de PVAL em água e diferentes concentrações de PVAL/NTCF	44
Figura 33: Dependência da viscosidade sob a taxa de cisalhamento de soluções 4 % de PVAL em água e diferentes concentrações de PVAL/NTCF	45
Figura 34: Curvas do logaritmo da condutividade elétrica volumétrica em função da quantidades de nanopartículas nos nanocompósitos	48
Figura 35: Curvas da variação da condutividade elétrica com a concentração de nanopartícula nos filmes nanocompósitos de PVAL e NTCF ou NF utilizando o método do eletrômetro	49

Figura 36: Curvas da variação da condutividade elétrica com a concentração de NTCF de diferentes partes dos filmes nanocompósitos de PVAL/NTCF utilizando o método de duas pontas	50
Figura 37: Curvas da variação da condutividade elétrica com a concentração de NTCF dos filmes nanocompósitos de PVAL/NTFC utilizando (A) o método de duas pontas e (B) o método do eletrômetro	51
Figura 38: Ensaio eletromecânico dos filmes PVAL/NTCF 0,3 e 1,5 g de NTFC/100 g de PVAL	52
Figura 39: Curvas de tensão- deformação obtidas nos ensaios de resistência à tração de filmes de PVAL puro	53
Figura 40: Curvas de tensão- deformação obtidas nos ensaios de resistência à tração de filmes nanocompósitos de PVAL com diversas concentrações de NTCF e NTCA	54
Figura 41: Ensaio de tração dos filmes de nanocompósitos 0,5 g de nanopartícula/100 g de PVAL	55
Figura 42: Ensaio de tração dos filmes de nanocompósitos 2,0 g de nanopartícula/100 g de PVAL	56
Figura 43: Espectroscopia de IV dos filmes de PVAL, blenda de PVAL/QTN e blenda reticulada de PVAL/QTN	58
Figura 44: Quantidade de água absorvida pelas amostras descritas quando submetidas a uma umidade relativa de 100 %.....	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Exemplos de aplicações da nanotecnologia.....	5
Tabela 2: Quadro comparativo das vantagens e desvantagens dos métodos de obtenção de nanocompósitos.....	18
Tabela 3: Características dos nanotubos de carbono segundo os fabricantes	25
Tabela 4: Valores correspondentes à perda de massa dos filmes de PVAL puro e de nanocompósitos de PVAL	40
Tabela 5: Condutividades elétricas das nanopartículas utilizando o método de duas pontas	46
Tabela 6: Dados dos ensaios de tração dos filmes de PVAL puro e dos filmes nanocompósitos de PVAL e diversas concentrações de nanopartículas. Sendo que a percentagem, neste caso, refere-se à quantidade de nanopartícula em 100 g de PVAL.....	57
Tabela 7: Bandas de FTIR dos grupos químicos do espectro de IV avaliado de PVAL	59
Tabela 8: Relação das bandas de FTIR da blenda de PVAL/QTN com bandas de FTIR características da quitosana	59
Tabela 9: Quantidade de água absorvida pelas amostras de PVAL, PVAL/NTCF e pelas blends de PVAL/QTN em umidade relativa de 100 %	60
Tabela 10: Valores de condutividade elétrica dos filmes de PVAL e PVAL/QTN e dos nanocompósitos de PVAL/NTCF e PVAL/QTN/NTCF 1 g de NTCF/100 g de polímero	62

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

NTC – Nanotubo de carbono

PVAL – Poli(vinil álcool)

MWNT – Nanotubo de carbono de parede múltipla

SWNT – Nanotubo de carbono de parede simples

NF – Negro de fumo ou negro de carbono

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

CTAB - Brometo de cetil trimetil amônio

QTN – Quitosana

GA – Glutaraldeído

NTCA - Nanotubos de carbono de parede múltipla, não funcionalizados, fornecidos pela empresa americana Cheap Tubes Inc.

NTCF - Nanotubos de carbono de parede múltipla, funcionalizados com grupos carboxila, fornecidos pela empresa americana Cheap Tubes Inc.

NTCK - Nanotubos de carbono de parede múltipla, não funcionalizados, fornecidos pela empresa coreana CNT Co Ltd.

TG – Termogravimetria

FTIR – Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier

IV - Infravermelho

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS	1
1.2 OBJETIVOS	2
1.2.1 Objetivo Geral	2
1.2.2 Objetivos Específicos.....	2
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 NANOTECNOLOGIA.....	5
2.2 NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA	6
2.2.1 Nanocompósitos Poliméricos Condutores de Eletricidade.....	6
2.3 NANOTUBOS DE CARBONO	9
2.4 NEGRO DE CARBONO	13
2.5 POLI(VINIL ÁLCOOL)	14
2.6 PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS E DISPERSÃO DE NTC	17
2.7 QUITOSANA	20
2.8 BLENDS POLIMÉRICAS	21
2.8.1 Blenda PVAL/QTN	22
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
3.1 MATERIAIS	25
3.2 MÉTODOS	26
3.2.1 Dispersão dos Nanotubos de Carbono	26
3.2.2 Obtenção dos Filmes de Nanocompósitos.....	26
3.2.3 Caracterização dos Filmes	27
3.2.3.1 Análise Térmica - Termogravimetria	28
3.2.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	28
3.2.3.3 Reologia	28
3.2.3.4 Condutividade Elétrica – Método do Eletroômetro	28
3.2.3.5 Condutividade Elétrica – Método de Duas Pontas	30
3.2.3.6 Ensaio Eletromecânico.....	31
3.2.3.7 Ensaio de Tração.....	32

3.2.4	Preparação das Blendas de PVAL/QTN.....	33
3.2.5	Reticulação das Blendas com Glutaraldeído	33
3.2.6	Caracterização das Blendas.....	34
3.2.6.1	Espectroscopia Infravermelho (FTIR)	34
3.2.6.2	Teste de Absorção de Água.....	34
3.2.6.3	Condutividade Elétrica.....	34
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1	ESTUDOS DE DISPERSÃO.....	35
4.2	ANÁLISE TÉRMICA	39
4.3	MISCROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	41
4.4	REOLOGIA	44
4.5	CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	45
4.5.1	Condutividade Elétrica dos Nanotubos de Carbono	45
4.5.2	Método do Eletrômetro	46
4.5.3	Método de Duas Pontas.....	49
4.5.4	Ensaio Eletromecânico.....	52
4.6	ENSAIO DE TRAÇÃO	53
4.7	BLENDAS	57
4.7.1	Infravermelho FTIR.....	57
4.7.2	Absorção de Água.....	60
4.7.3	Condutividade Elétrica	61
5	CONCLUSÃO	63
6	REFERÊNCIAS	65

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Pesquisas em prol de se produzir novos materiais com propriedades melhoradas têm impulsionado avanços tecnológicos e industriais nas últimas décadas. Dentre esses novos materiais que se encontram em destaque na atualidade, os nanocompósitos formados por nanotubos de carbono [NTC] em matrizes poliméricas têm atraído grande interesse na área da ciência e tecnologia, sobretudo no setor eletro e eletrônico, devido às ótimas propriedades proporcionadas por estas nanopartículas com excelentes características físicas e mecânicas, escalas nanométricas e alta razão de aspecto.

O interesse do desenvolvimento de compósitos formados por uma matriz polimérica isolante e por um sólido condutor consiste, principalmente, na combinação do baixo custo e boas propriedades mecânicas e de processabilidade dos polímeros com as propriedades elétricas do sólido condutor, para posterior possíveis usos, por exemplo, como protetores de radiação eletromagnética em componentes eletrônicos, dissipadores eletrostáticos, pintura eletrostática, células combustíveis, sensores de gás e adesivos condutores (NOVÁK; KRUPA e CHODÁK, 2002 e STRÜMLER; GLATZ-REICHENBACH, 1999). Estudos têm mostrado que o poli(vinil álcool) [PVAL] é promissor no uso como matriz polimérica em nanocompósitos devido às suas excelentes propriedades na formação de filmes, alta resistência mecânica e flexibilidade (SANTOS e MANSUR, 2010). Além disso, este polímero é um excelente adesivo, possui boa resistência a solventes, óleos e graxas e sua resistência a passagem de oxigênio é superior a de outros polímeros comerciais (KROSCWITZ, 1990).

Além dos NTC, o negro de carbono, também conhecido como negro de fumo, usado principalmente na indústria de borracha como carga de reforço, também é amplamente utilizado em matrizes poliméricas para modificar suas propriedades mecânicas e elétricas. Apesar de apresentarem características de condução elétrica e razão de aspecto inferiores quando comparados aos NTC, seu uso também é vantajoso devido à sua fácil obtenção e baixo custo.

A dispersão adequada das nanopartículas na matriz polimérica é uma condição necessária para uma boa qualidade dos nanocompósitos e, ao mesmo tempo, é um dos grandes desafios para a área de desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos. Porém, a dispersão dos NTC em uma matriz polimérica é dificultada devido às interações de van der Waals entre os nanotubos e a fraca interação interfacial entre os NTC e o polímero. O enxerto de grupos funcionais, como carboxilas ou hidroxilas, à estrutura dos NTC, bem como a utilização de ultrassonicação e adição de surfactantes podem contribuir na dispersão dos nanotubos na matriz polimérica (ZDENKO et al., 2010 e RAUSCH; ZHUANG e MÄDER, 2010).

A obtenção de blendas poliméricas a partir da mistura física de dois ou mais polímeros vem sendo muito utilizada para diversos fins, como por exemplo, aplicar características biodegradáveis a polímeros sintéticos e modificar as propriedades físicas de um determinado material. No entanto, a principal vantagem da preparação de blendas poliméricas é a obtenção de materiais com características físico-químicas diferentes dos componentes puros.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Obter filmes compósitos de nanotubos de carbono com ou sem funcionalização ou negro de carbono em matriz de PVAL e caracterizá-los quanto às suas propriedades mecânicas, térmicas e de condutividade elétrica.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a dispersão dos NTC em meios apropriados na presença ou não de surfactante.
- Preparar filmes nanocompósitos de PVAL ou blenda de PVAL/QTN como matriz, em diferentes porcentagens de NTC ou

NF pelo processo de mistura em meio aquoso seguido de evaporação do solvente à temperatura ambiente.

- Investigar o efeito da adição de nanopartículas em matriz de PVAL com relação a morfologia e as propriedades térmicas e mecânicas de filmes de PVAL/NTC, correlacionando com a condutividade elétrica desses filmes.
- Caracterizar as blendas quanto à condutividade elétrica, absorção de água e reticulação com glutaraldeído.
- Investigar a condutividade elétrica de nanocompósitos de NTC em matriz de PVAL/QTN.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 NANOTECNOLOGIA

O físico Albert Einstein foi um dos primeiros cientistas a calcular o tamanho das moléculas através de sua tese de doutorado intitulada "Uma nova determinação das dimensões moleculares". No entanto, muitos consideram como ponto inicial da nanotecnologia a palestra proferida, em 1959, por Richard Feynman, Prêmio Nobel de Física, na qual ele sugeriu a possibilidade futura de manipular átomos individualmente. A grande importância da nanotecnologia apoia-se no fato de que as propriedades físicas, químicas e/ou biológicas dos materiais dependem fortemente do tamanho das partículas deste material (OLIVEIRA, 2009). Considera-se entre os materiais que a nanotecnologia abrange os polímeros, as cerâmicas, os metais, os compósitos e os biomateriais, estruturados em escala nanométrica de modo a formar a partir de átomos ou moléculas, nanopartículas, nanotubos e nanofibras. A Tabela 1 apresenta exemplos de aplicações da nanotecnologia.

Tabela 1: Exemplos de aplicações da nanotecnologia.

INDÚSTRIAS	APLICAÇÕES
Automobilística e Aeronáutica	Materiais mais leves, pneus mais duráveis, plásticos não inflamáveis e mais baratos, etc.
Eletrônica e Comunicações	Armazenamento de dados, telas planas, aumento na velocidade de processamento, etc.
Química e Materiais	Catalisadores mais eficientes, ferramentas de cortes mais duras, fluidos magnéticos inteligentes, etc.
Farmacêutica e Biotecnológica	Novos fármacos baseados em nanoestruturas, materiais para regeneração de ossos e tecidos, etc.
Setor de Fabricação	Microscópios e instrumentos de medidas para manipular a matéria a nível atômico, etc.
Setor Energético	Novos tipos de bateria, economia de energia ao utilizar materiais mais leves e circuitos menores, etc.
Meio-Ambiente	Membranas seletivas para remover contaminantes ou sal da água, novas possibilidades de reciclagem, etc.
Defesa	Detectors de agentes químicos e orgânicos, circuitos eletrônicos mais eficientes, tecidos mais leves, etc.

Fonte: NATIONAL SCIENCE AND TECHNOLOGY COUNCIL (1999).

2.2 NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA

Compósito é definido como material constituído por diferentes componentes, tais como por exemplo, metais, cerâmicas ou polímeros, resultando um material com propriedades que não são exibidas pelos componentes puros. (CALLISTER JR, 2001). A grande maioria dos materiais compósitos é composta por duas fases, sendo uma a matriz, que é contínua e envolve a outra fase denominada fase dispersa. Os nanocompósitos constituem uma classe de materiais formados por híbridos de materiais orgânicos e inorgânicos e podem ser definidos por materiais que contêm um ou mais componentes nanoestruturados dispersos em um polímero, vidro ou suporte cerâmico.

Nanocompósitos de nanopartículas inorgânicas em matriz polimérica originam materiais com maior resistência mecânica, maior estabilidade térmica ou com propriedades ópticas, magnéticas e elétricas superiores às dos componentes puros (KOMAMENI, 1992 e GANG e CHIEN, 1987). O principal diferencial dos nanocompósitos em relação aos compósitos convencionais está na concentração da nanopartícula, normalmente inferior a 5% conferindo uma mudança nas propriedades finais do material quando comparado ao polímero puro (ASHTON, 2008). Estudos com esses materiais começaram a ser desenvolvidos na década de 80 no Laboratório de Pesquisa da Toyota com o desenvolvimento de nanocompósitos de poliamida e argila, onde foram utilizadas pequenas quantidades de argila, resultando em um grande aumento nas propriedades mecânicas e térmicas quando comparadas ao polímero puro avaliado (OKADA et al., 1987).

Os nanocompósitos de matriz polimérica termoplástica são muito utilizados na indústria automobilística, em peças do tanque de combustível, interiores e exteriores dos automóveis. Ainda são usados na indústria de embalagens (frascos, garrafas e recipientes), na indústria de tintas e na indústria aeroespacial (partes do corpo do avião, e pintura da superfície externa) (MARTINS, 2010).

2.2.1 Nanocompósitos Poliméricos Condutores de Eletricidade

O interesse do desenvolvimento de nanocompósitos formados por uma matriz polimérica isolante e por um sólido condutor consiste,

principalmente, na combinação do baixo preço e das boas propriedades mecânicas e de processabilidade dos polímeros com as propriedades elétricas do sólido condutor.

As primeiras aplicações para compósitos poliméricos condutores foram nas áreas de interferência eletromagnética e de absorção de microondas, em substituição aos materiais absorvedores convencionais, que utilizam ferritas, partículas metálicas e de carbono. Para tal aplicação, a condutividade elétrica exigida do compósito é de 10^{-2} a 10^2 S.cm⁻¹. Outra aplicação relacionada é como dissipadores eletrostáticos, utilizados para descarregar carga continuamente como um meio de prevenção à descargas prejudiciais. No entanto, para essa aplicação o nível de condutividade exigida é menor, de 10^{-11} a 10^{-2} S.cm⁻¹. São utilizados ainda, em células combustíveis, sensores de gás e adesivos condutores (NOVÁK; KRUPA e CHODÁK, 2002, FAEZ et al., 2000 e STRÜMLER e GLATZ-REICHENBACH, 1999).

Em misturas condutoras, a concentração crítica do material condutor é conhecida como limiar de percolação, que significa um aumento súbito no valor de condutividade elétrica do compósito em função da adição de um aditivo condutor, como apresentado na Figura 1. Este fato ocorre, pois quando o limiar de percolação é atingido, o número de contatos das partículas condutoras ou aglomerados aumenta, formando-se uma rede condutora que facilita a condutividade elétrica da mistura.

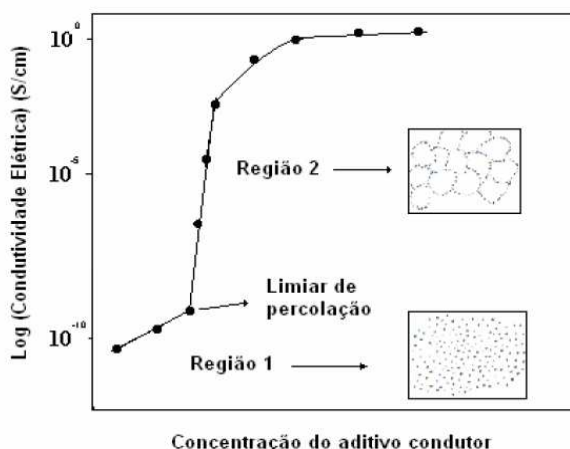


Figura 1: Curva de Log (condutividade elétrica) em função do aumento da concentração em massa do aditivo condutor em matrizes isolantes.

Fonte: MARTINS (2008).

A aplicação de uma pressão de compressão induz a deformação elástica da matriz polimérica e as partículas condutoras diminuem as distâncias umas entre as outras até entrarem em contato formando caminhos condutores e consequentemente, gerando um aumento da condutividade elétrica como demonstrado na Figura 2.

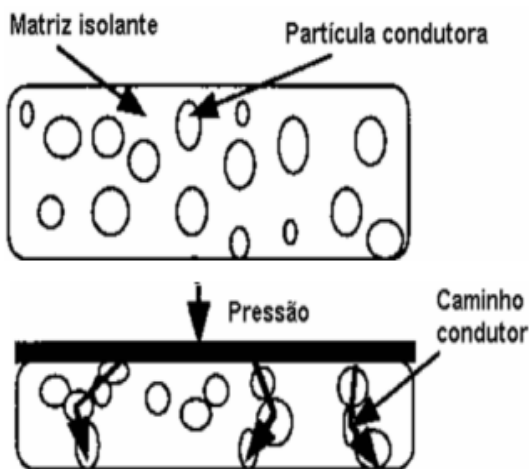


Figura 2: Formação de caminhos condutores em uma matriz isolante carregada com partículas condutoras sob ação de pressão.

Fonte: MARTINS (2008).

Outros fatores que influenciam no limiar de percolação são tamanho, forma e densidade do aditivo condutor, sua concentração, dispersão e distribuição na matriz, assim como a viscosidade do meio e interação entre as fases presentes. A Figura 3 ilustra a razão de aspecto do aditivo condutor como outro fator que influencia no limiar de percolação, de forma que este será menor quanto maior for a razão de aspecto da partícula condutora.

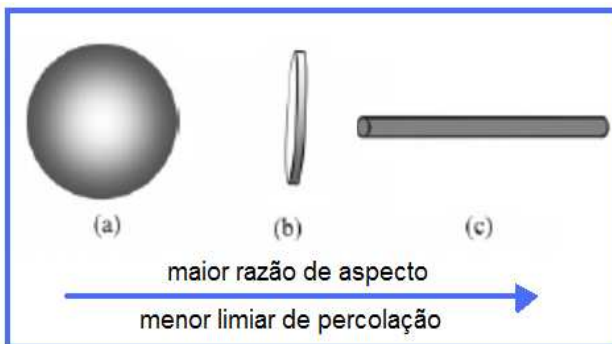


Figura 3: Esquema ilustrativo da redução do limiar de percolação com o aspecto de partículas idealizadas com a) três b) duas e c) uma dimensões nanométricas.

Fonte: Adaptado de MARTINS (2010)

2.3 NANOTUBOS DE CARBONO

O carbono pode ser encontrado em três formas alotrópicas mais conhecidas: grafite, diamante e carbono amorfo. Em 1985 foi descoberta uma nova forma sintética na quais átomos de carbono poderiam estar dispostos, os chamados fulerenos. A Figura 4 apresenta uma representação das formas alotrópicas do carbono. Quando os fulerenos são depositados sobre substratos de crescimento pode ocorrer o arranjo de diferentes formas, formando uma espécie de folha de grafite ou grafeno. Quando estas folhas de grafite se encontram em forma de tubo são nomeadas como nanotubos de carbono, possivelmente pelo fato de que, em dimensões de poucos nanômetros, a estrutura de grafite se torna instável e se estabiliza completando ligações e tornando-se cilíndrica, como mostrado na Figura 4 h.

Dependendo da forma como as folhas de grafeno estão enroladas e devido à simetria da rede hexagonal de átomos de carbono nas folhas, três diferentes estruturas isômeras de nanotubos podem ser obtidas: *armchair*, *zigzag* e *chiral*, como são mostrados na Figura 5.

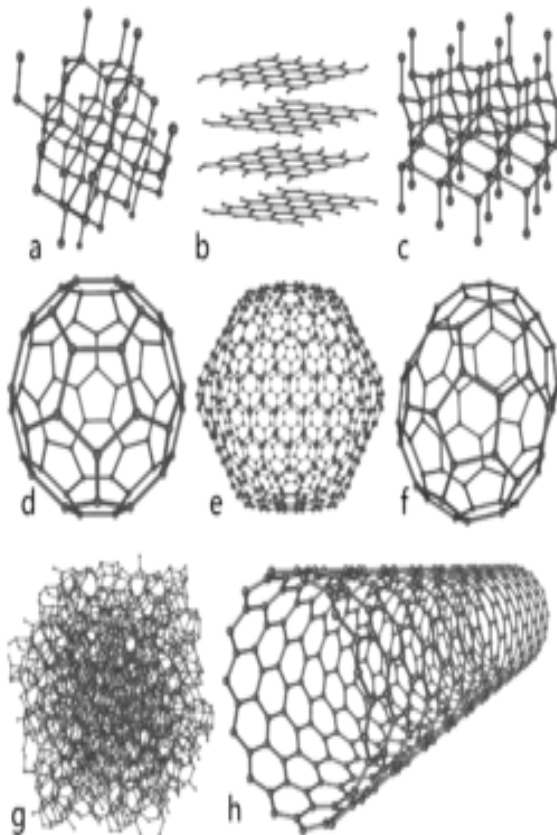


Figura 4: Formas alotrópicas do carbono. Sendo a- diamante, b- folhas de grafeno ou grafite, c- diamante hexagonal, d- fulereno C₆₀, e- fulereno C₅₄₀, f- fulereno C₇₀, g- carbono amorfo e h- nanotubo de carbono.

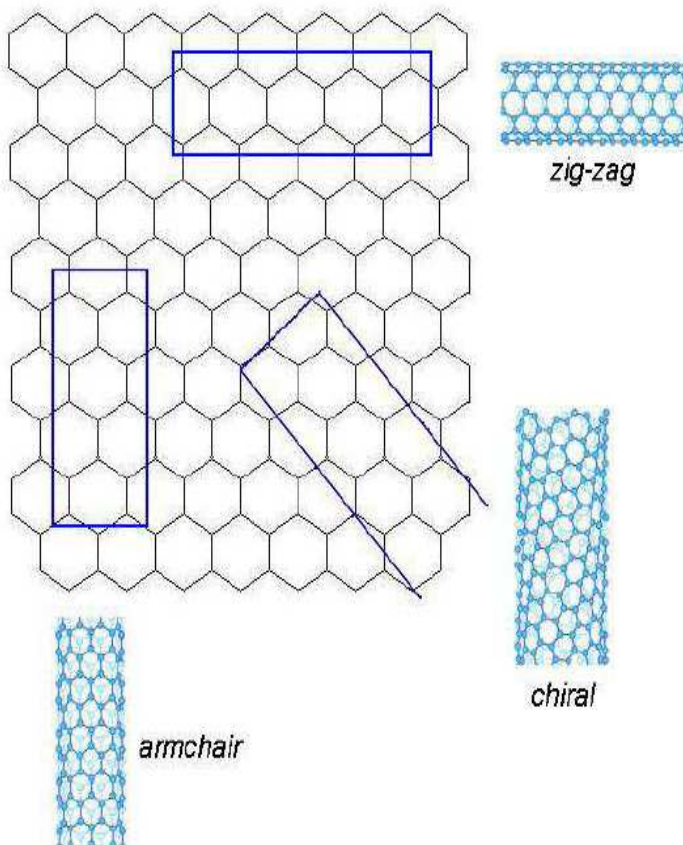


Figura 5: Exemplos de estruturas de nanotubos, *armchair*, *zig-zag* e quiral respectivamente.
Fonte: COUTO (2006).

Os NTC podem ser divididos em duas categorias principais. Os nanotubos de parede única (do inglês, *single-wall nanotubes*, SWNT), que se constituem de apenas uma folha de grafeno enrolada e os nanotubos de múltiplas paredes (do inglês, *multi-walls nanotubes*, MWNT), que são constituídos de vários cilíndricos concêntricos. Uma representação destas duas categorias de nanotubos é apresentada na Figura 6. Os primeiros NTC reportados eram de parede múltipla (IJIMA, 1991) que identificou a formação de finas agulhas de carbono sobre os eletrodos usados para a preparação de fulerenos pelo processo

de evaporação por descarga elétrica. Os nanotubos de paredes simples reportados pela primeira vez em 1993 (IIJIMA e ICHIHASHI, 1993), foram sintetizados pelo mesmo método resultando em nanotubos de carbono com cerca de um nanômetro de diâmetro.

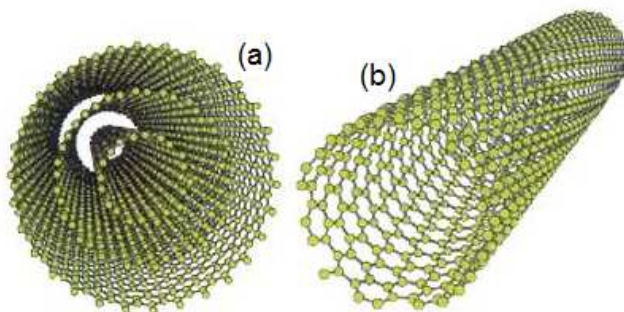


Figura 6: Representação de nanotubos de carbono: (a) de parede múltipla (MWNT) e (b) de parede simples (SWNT).

O tipo de NTC empregado influi diretamente nas propriedades de seus nanocompósitos, no entanto, em geral, compósitos reforçados com nanotubos de carbono apresentam um aumento considerável de suas propriedades mecânicas, além de permitirem a modificação de características intrínsecas de um material, como por exemplo, condutividade térmica, elétrica e propriedades óticas.

O uso dos NTC em matrizes poliméricas tem atraído grande interesse na área da ciência e tecnologia, sobretudo no setor eletro e eletrônico, devido às ótimas propriedades proporcionadas por estas nanopartículas dispostas de excelentes características físicas e mecânicas, escalas nanométricas e alta razão de aspecto. Em matrizes poliméricas, a quantidade de NTC e a sua distribuição e dispersão na matriz, são fatores determinantes para a obtenção e modificação das características elétricas. LIAO et al (2008), obteve compósitos empregando MWCNTs em matriz vinil éster com aumento de 32% na condutividade elétrica devido a formação de caminhos condutores na matriz.

2.4 NEGRO DE CARBONO

O negro de fumo [NF], também conhecido como negro de carbono é uma das substâncias mais valorizadas para o uso como carga condutora de eletricidade e carga de reforço em nanocompósitos. É muito utilizado na indústria de borracha como carga de reforço. A definição de carga, segundo a NORMA ISO 1382 (1996) é de um ingrediente de composição sólida, adicionado às composições de borracha ou de látex por razões técnicas ou econômicas.

Os negros de carbono são materiais essencialmente constituídos por carbono elementar sob forma de partículas aproximadamente esféricas, aglutinadas em agregados. Negro de fumo, quando utilizados em nanocompósitos poliméricos condutores, geralmente possui uma maior área específica do que quando utilizado como carga de reforço. Sua utilização nos nanocompósitos oferece as principais vantagens de baixo custo, baixa densidade e especialmente, a estrutura específica que permite a formação de uma rede condutora dentro de uma matriz em baixas concentrações da carga. Uma dispersão eficiente dos NF na matriz isolante polimérica produz materiais eletricamente condutivos mostrando um forte aumento nos valores da condutividade elétrica quando comparados aos do polímero puro (NOVÁK; KRUPA e CHODÁK, 2002). Na estrutura do NF, quando utilizado em nanocompósitos poliméricos, há a presença de grupos funcionais oxigenados e anéis aromáticos condensados, como mostra a Figura 7.

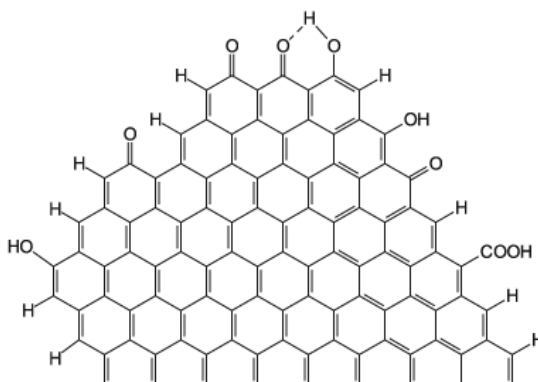


Figura 7: Representação da estrutura do negro de carbono extracconductor.

Fonte: SARON e FELISBERTI (2006).

2.5 POLI(VINIL ÁLCOOL)

O poli(vinil álcool) [PVAL], também conhecido como poli(álcool vinílico) ou álcool polivinílico, foi sintetizado pela primeira vez por W. O. HERRMANN e W. HACHNEL, em 1924, a partir da hidrólise do acetato de polivinila com hidróxido de potássio na presença de etanol. A Figura 8 apresenta essa reação de obtenção do PVAL. Essa é a principal forma atualmente usada, pois a obtenção de PVAL como resultado da polimerização do álcool vinílico é apenas teórica, já que este é um composto bastante instável e se converte espontaneamente em seu tautômero acetaldeído (KROSCHWITZ, 1990).

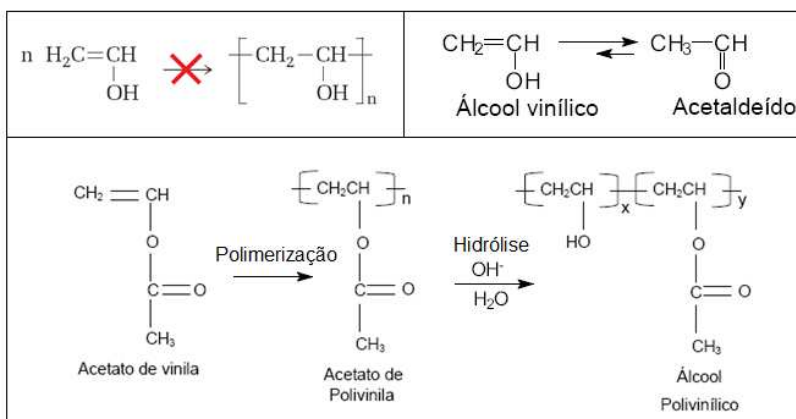


Figura 8: Obtenção do PVAL a partir da hidrólise do acetato de polivinila.

Fonte: SADAHIRA (2007).

A quantidade do éster acetato de metila presente na cadeia do PVAL depende do grau de hidrólise. Os poli(álcoois vinílicos) totalmente hidrolisados possuem menos do que 1,5% em mols de grupos acetato presentes na molécula, já nos parcialmente hidrolisados há pelo menos 20% em mols de grupos acetato residuais. Conforme apresentado na Figura 9, muitas propriedades do PVAL, como por exemplo, solubilidades em água variam conforme o grau de hidrólise e a massa molar.

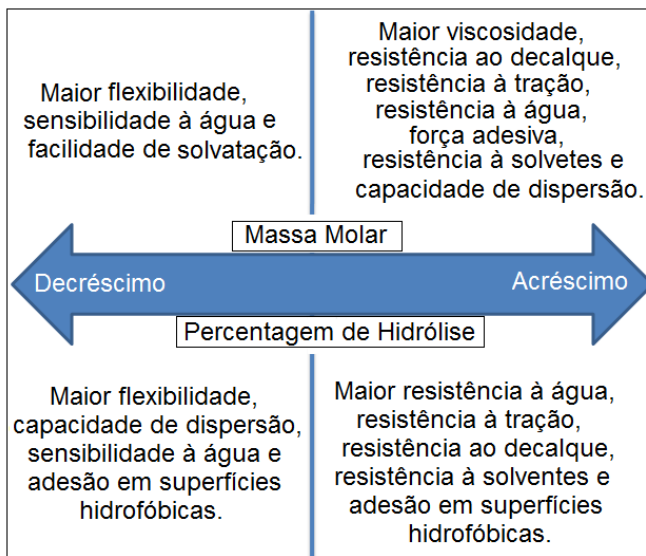


Figura 9: Efeito da massa molar e hidrólise nas propriedades do PVAL.

Fonte: KROSCHWITZ (1990).

PVAL é um polímero solúvel em água com maior volume produzido no mundo. É amplamente utilizado por ser um excelente adesivo, possuir boa resistência a solventes, óleos e graxas e resistência a passagem de oxigênio é superior a outros polímeros comerciais (KROSCHWITZ, 1990). É um dos poucos polímeros semicristalinos solúvel em água e apresenta excelente resistência química, resistência à tração, compressão e abrasão. Suas principais utilizações são como fibras, mantas, membranas, filmes, fabricação de adesivos, revestimento de papéis e estabilizantes para polimerizações (PARK; PARK e RUCKENSTEIN, 2001). Por apresentar ainda, características de biocompatibilidade e biodegradabilidade o PVAL está sendo muito utilizado na fabricação de hidrogéis, lentes de contato, componentes artificiais de organismos e sistemas de liberação de fármacos (LI; WANG e WU, 1998). Nos últimos anos, o PVAL também tem sido utilizado para formar nanocompósitos com NTC devido às excelentes propriedades desse polímero na formação de filmes, à dispersão de nanopartículas em sua cadeia, além das demais propriedades anteriormente citadas (SANTOS e MANSUR, 2010). A Figura 10 mostra uma possível interação dos NTC com a matriz de PVAL.

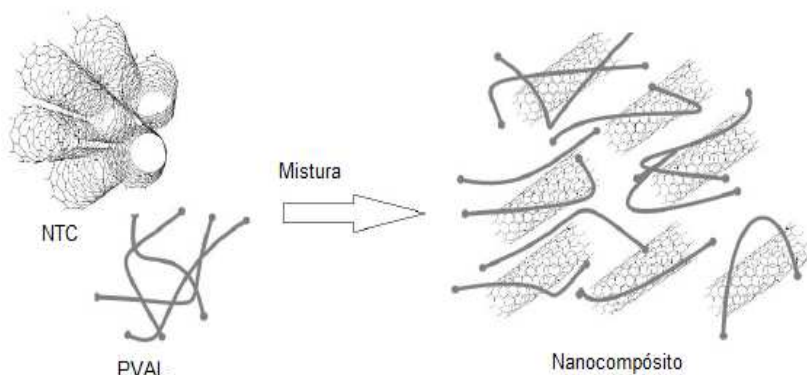


Figura 10: Representação da possível interação dos NTC com a matriz de PVAL.
Fonte: SANTOS e MANSUR (2010).

SANTOS e MANSUR (2010) obtiveram e caracterizaram filmes de nanocompósitos de PVAL e nanotubos de carbono de paredes múltiplas com e sem funcionalização química visando aplicação em engenharia de tecido. Os filmes foram caracterizados por MEV, Raman e Ensaio de Tração. Os resultados mostraram que através da adição de baixas quantidades de NTC percebem-se grandes modificações nas propriedades dos nanocompósitos em comparação com os hidrogéis de PVAL puros.

MIAUDET et al. (2007) estudaram as propriedades térmicas e elétricas das fibras de nanocompósitos de PVAL-NTC e BARTHOLOME et al. (2008) filmes de nanocompósitos em matriz de PVAL com fração em massa de NTC em torno de 25 % w/w. Ambos os trabalhos citados mostram uma variação significativa das propriedades avaliadas dos nanocompósitos em relação ao PVAL puro.

PENG et al. (2007) obtiveram nanocompósitos de PVAL/SiO₂ por meio da técnica de livre-montagem de monocamada e avaliaram a morfologia, propriedades térmicas e cinética de cristalização do PVAL. Os resultados mostram que as nanopartículas de SiO₂ estavam uniformemente distribuídas na matriz de PVAL.

2.6 PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS E DISPERSÃO DE NTC

Há quatro modos diferentes de produzir nanocompósitos poliméricos: i) pela polimerização *in-situ*, onde é realizada a polimerização do polímero em uma solução ou emulsão contendo a nanocarga; ii) pela formação de nanopartículas *in-situ*, onde envolve a formação de nanopartículas na estrutura do polímero durante ou após a polimerização; iii) pela mistura em solução da nanocarga e do polímero, onde a nanocarga é dispersa usando um solvente no qual o polímero está solubilizado e iv) pela mistura direta da nanocarga e do polímero no estado fundido, onde um polímero termoplástico é misturado mecanicamente com a nanocarga utilizando temperaturas elevadas (MARTINS, 2010 e ARAÚJO, 2010). A Tabela 2 mostra as vantagens e desvantagem da utilização de cada procedimento.

A dispersão adequada das nanopartículas, havendo uma afinidade química ou física com a matriz polimérica, é uma condição necessária para obtenção de nanocompósitos de boa qualidade com comportamento previsível e eficaz e, ao mesmo tempo, é um dos grandes desafios para a área de desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos. Muitos estudos têm sido realizados para tentar contornar esse problema. Dentre eles, a modificação química dos NTC, introduzindo grupos funcionais, tem se destacado e se mostrado eficaz na contribuição de uma melhor dispersão dos NTC (SPITALSKY et al., 2010). A Figura 11 mostra um dos exemplos possíveis de modificação química dos NTC, a funcionalização química de um NTC com grupos carboxílicos.

Tabela 2: Quadro comparativo das vantagens e desvantagens dos métodos de obtenção de nanocompósitos.

Método	Vantagens	Desvantagens
Polímero fundido	<ul style="list-style-type: none"> - Não utiliza solvente. - Utiliza técnicas tradicionais de processamento. - Capacidade de produção industrial. - Pode ser aplicado a uma grande variedade de polímeros. 	<ul style="list-style-type: none"> - Aumento da viscosidade em função do teor de nanopartículas. - Necessidade de aplicação de elevadas tensões de cisalhamento. - Possibilidade de degradação do polímero.
Polímero em solução	<ul style="list-style-type: none"> - Dispersão de partículas em meio líquido de baixa viscosidade. 	<ul style="list-style-type: none"> - Uso de grande quantidade de solvente. - Necessidade de eliminação posterior do solvente. - Restrito a polímeros solúveis.
Polimerização <i>in-situ</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Possibilidade de reação entre monômero e nanopartículas. - Fortes Interações entre polímero e nanopartículas. 	<ul style="list-style-type: none"> - Oligômeros podem ser formados se a polimerização for incompleta. - Presença de partículas estranhas que interferem na reação.
Formação de nanopartículas <i>in-situ</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Dispersão das nanopartícula. - Fortes interações entre polímero e nanopartículas. 	<ul style="list-style-type: none"> - Limitado a baixos teores de nanopartículas.

Fonte: ARAÚJO (2010).

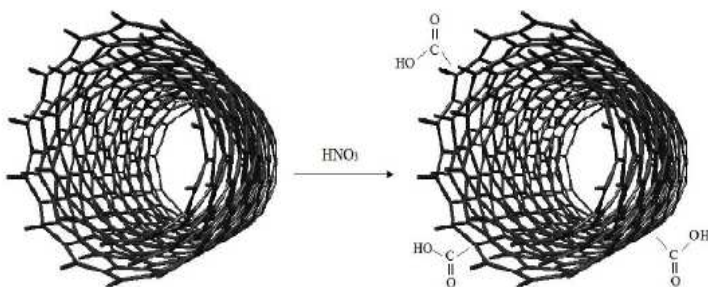


Figura 11: Funcionalização química dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas com o grupo carboxílico.

Fonte: SANTOS e MANSUR (2010)

A adsorção de surfactantes aos polímeros é amplamente usada para superar as interações de van der Waals das nanopartículas e melhorar assim, a dispersão na matriz polimérica. Neste caso, a estrutura química dos nanotubos de carbono permanece inalterada e os NTC dispersos são estabilizados pela repulsão eletrostática ou impedimento das micelas formadas em torno delas. Muitos surfactantes podem ser utilizados para este fim, dentre eles o brometo de cetil trimetil amônio [CTAB] tem se mostrado eficaz para a utilização como dispersante em estudos anteriores (RAUSCH; ZHUANG e MÄDER, 2010 e HU; YANG e HU, 2004).

A sonicação é utilizada pela maioria dos trabalhos para a dispersão de nanopartículas em matriz polimérica. É um método estabelecido para quebrar as interações entre as nanopartículas e desfazer empacotados ou emaranhados. A Figura 12 mostra uma possível interação que ocorre entre o CTAB e o NTC após sonicação.

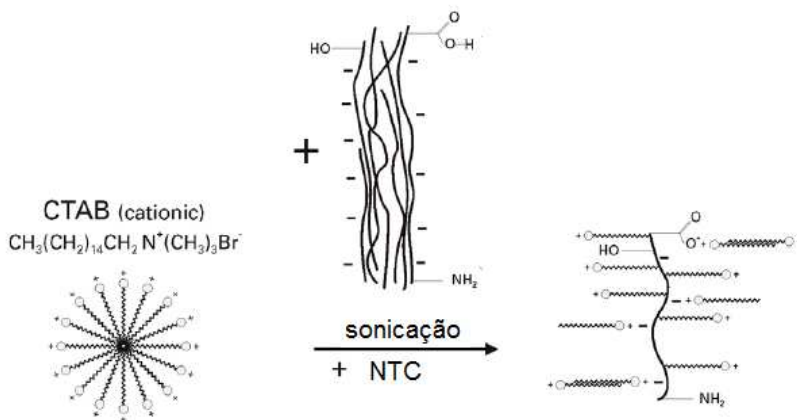


Figura 12: Representação esquemática da possível interação entre o surfactante CTAB e NTC após sonicação.

Fonte: RAUSCH; ZHUANG e MÄDER (2010)

2.7 QUITOSANA

A quitosana [QTN], com estrutura apresentada na Figura 13, é um polímero natural obtido a partir da reação de desacetilação da quitina, sendo este um biopolímero abundante encontrado no exoesqueleto de crustáceos e insetos. É classificada como um copolímero onde a média dos grupos acetamidas residuais, ou grau de acetilação, são decisivos nas propriedades físico-químicas deste material.

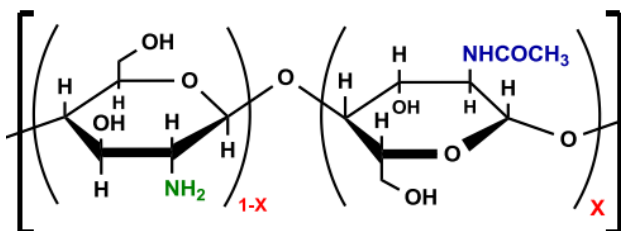


Figura 13: Representação da estrutura primária quitosana onde X representa o grau de acetilação.

Em soluções aquosas de ácidos como clorídrico e acético, a quitosana se comporta como um polieletrólito catiônico onde os grupos amino são protonados ($-\text{NH}_3^+$) na cadeia polimérica e por repulsão eletrostática há o estiramento da cadeia polimérica (GRANDE, 2010). Tal processo, apresentado na Figura 14, facilita sua dissolução e posterior formação de blendas em solução.

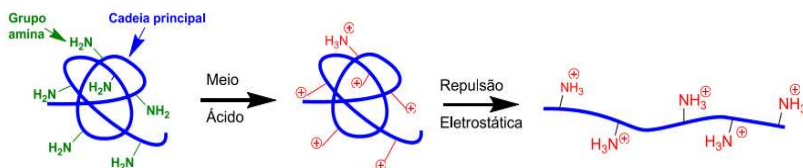


Figura 14: Representação esquemática da quitosana como polieletrólito.
Fonte: GRANDE (2010).

2.8 BLENDS POLIMÉRICAS

A preparação de blendas poliméricas tem por finalidade modificar as propriedades físicas e químicas de seus componentes individuais, de modo a alcançar uma propriedade específica, sem a necessidade de realizar a síntese de novas macromoléculas.

As blendas podem ser classificadas por sua miscibilidade, podendo ser miscíveis, imiscíveis ou parcialmente miscíveis. Blendas são miscíveis quando os segmentos moleculares de cada componente se misturam intimamente sem que haja segregação entre as moléculas. Em blendas imiscíveis, existe a separação dos constituintes. A interação entre os segmentos moleculares ocorre na região de interface das fases presentes. Em blendas parcialmente miscíveis existem regiões onde moléculas de uma fase não se misturam intimamente e regiões onde a mistura é uma única fase. A Figura 15 representa esquematicamente os três estados da mistura (GRANDE, 2010).

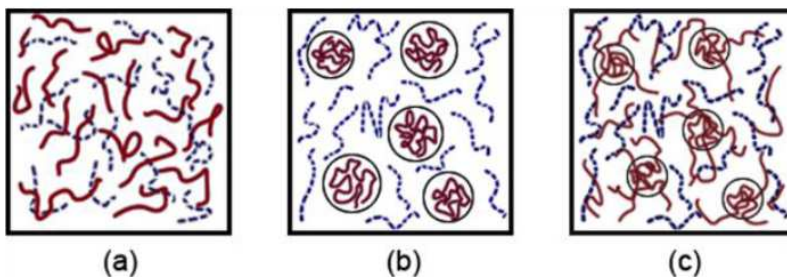


Figura 15: Morfologia de uma blenda constituída por um polímero A (linha contínua) e um polímero B (linha tracejada),
 (a) miscíveis, (b) imiscíveis e (c) parcialmente miscíveis.
 Fonte: GRANDE (2010).

2.8.1 Blendas PVAL/QTN

O PVAL e a quitosana apresentam grupos hidroxilas na cadeia polimérica, que podem interagir via ligações hidrogênio. A quitosana possui ainda a presença de grupos aminos também passíveis de ligações de hidrogênio. Este fato contribui para que haja uma boa compatibilidade entre esses polímeros e até para uma possível miscibilidade do sistema.

LEWANDOSKA (2009) avaliou o sistema PVAL/QTN, quanto à miscibilidade e às propriedades térmicas. Neste trabalho, o autor concluiu através dos resultados de DSC, que há baixa miscibilidade do sistema sendo ainda, inversamente proporcional ao grau de hidrólise do PVAL.

COSTA-JUNIOR et al. (2009) avaliou o sistema PVAL/QTN quanto à toxicidade e biocompatibilidade. Os autores concluíram que todos os sistemas avaliados mostraram-se não tóxicos e biocompatíveis, tornando a blenda de PVAL/QTN promissora com ampla gama de potencialidades nas aplicações biomédicas.

PENG et al. (2007) estudou o sistema PVAL/QTN/NTC. Segundo os autores, o comportamento de dispersão dos NTC pode ser notavelmente melhorado através da adição da quitosana ao sistema, já que devido aos grupos aminos e hidroxilas presentes em sua estrutura, a capacidade emulsificante da quitosana é alta. Além disso, como um polímero rígido, a quitosana tem favoráveis características de volume

livre, facilitando a dispersão dos NTC. A Figura 16 apresenta simulações dos autores por dinâmica molecular para membranas de PVAL puro, membrana nanocompósitas de PVAL/NTC, membrana da mistura de PVAL/QTN e membrana do nanocompósito de PVAL/QTN/NTC.

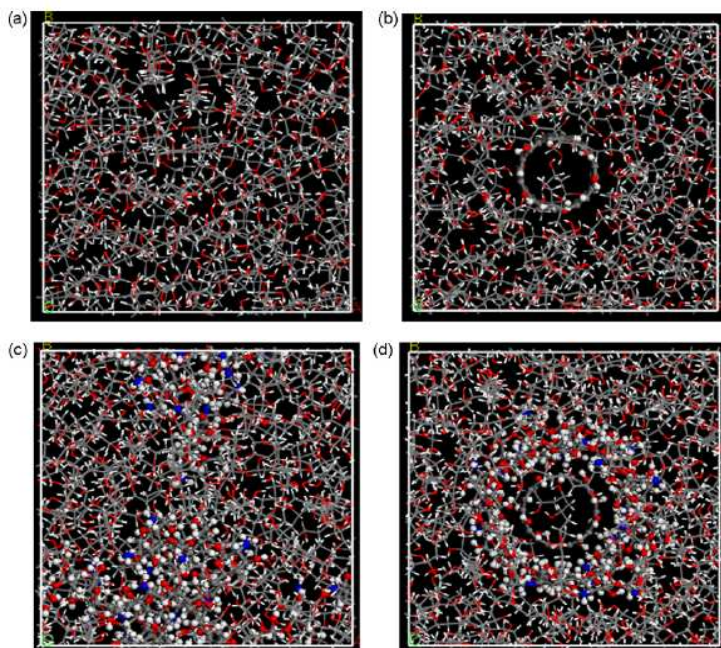


Figura 16: Modelo das células amorfas das membranas de (a) PVAL puro, (b) nanocompósitas de PVAL-NTC, (c) mistura de PVAL-QTN e (d) nanocompósito de PVAL-QTN-NTC.

Fonte: PENG et al. (2007).

O glutaraldeído [GA] é um agente reticulante normalmente usado na formação de redes de polipeptídios e proteínas devido à reatividade dos grupos aldeídos, que prontamente formam bases de Schiff com os grupos amino das proteínas. É também usado como agente reticulante do PVAL e alguns polissacarídeos, tais como a heparina, o ácido hialurônico e a quitosana. A reticulação da quitosana com GA, além de diminuir a solubilidade em água, a torna mais resistente do ponto de vista físico, químico e microbiológico (COSTA e MANSUR, 2008).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

O polímero utilizado como matriz dos nanocompósitos foi o poli(vinil álcool) [PVAL], fornecido pela Vetec Química Fina Ltda com massa molar de $72.000 \text{ g.mol}^{-1}$ e percentagem de hidrólise de 86,5 – 89,5 %, segundo o fabricante. O surfactante brometo de cetil trimetil amônio [CTAB] foi fornecido pela Sigma Aldrich Co. O negro de fumo [NF] ou negro de carbono Printex XE 2B foi fornecido pela Degussa AG. A quitosana de baixa massa molar foi fornecida pela Aldrich® Chemistry. O glutaraldeído 25 % em água foi fornecido pela Nuclear. O ácido acético glacial foi fornecido pela Vetec Química Fina LTDA. Foram utilizados três tipos de nanotubos de carbono de parede múltipla, dos quais os nanotubos de carbono não funcionalizados [NTCA] e funcionalizados com grupos carboxila [NTCF] fornecidos pela empresa americana Cheap Tubes Inc e os nanotubos de carbono não funcionalizados [NTCK] fornecidos pela empresa coreana CNT Co Ltd. Todos os nanotubos de carbono foram produzidos comercialmente pelo método CVD (*Chemical Vapour Deposition*) e, segundo os fabricantes, possuem as características apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3: Características dos nanotubos de carbono segundo os fabricantes.

Propriedade	NTCK	NTCA	NTCF
Diâmetro externo (nm)	10 – 40	20 – 40	20 - 40
Comprimento (μm)	1 – 25	10 – 30	10 - 30
Pureza (% m)	> 93	> 95	> 95
Teor de cinzas (% m)	< 7	< 1,5	< 1,5
Área superficial específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	150 - 250	110	110
Condutividade elétrica (S cm^{-1})	-	$> 10^2$	$> 10^2$
Teor de grupos –COOH (% m)	-	-	1,4

Fontes: CHEAPTUBES (2008) e CNT (2010)

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Dispersão dos Nanotubos de Carbono

A dispersão dos nanotubos de carbono foi realizada adicionando-se 0,005 g de NTCA ou NTCF e 10 mL de água, etanol ou mistura de água e etanol (50/50 v/v), com ou sem a presença do surfactante (0,02 g). Essa quantidade de CTAB utilizada na dispersão foi definida considerando que testes prévios mostraram ser a quantidade adequada para obtenção de filmes sem bolhas e, visualmente, com boa dispersão dos nanotubos no solvente. Após a agitação manual do sistema, este foi mantido em repouso por 48 h para a avaliação da estabilidade da dispersão dos nanotubos no solvente ou mistura de solvente neste período. A Figura 17 apresenta o sistema utilizado para a avaliação da dispersão.



Figura 17: Foto do sistema utilizado para avaliação da dispersão dos nanotubos de carbono.

3.2.2 Obtenção dos Filmes de Nanocompósitos

As misturas do PVAL e NTC (ou NF) foram preparadas dissolvendo 2,0 g de PVAL em 60 mL de água e, separadamente, dispersando as nanopartículas (quantidade relativa à concentração preparada) em 10 mL de água e 0,02 g de CTAB. O PVAL foi dissolvido em água e mantido sob agitação mecânica pelo período de 3 h à 70 °C. A dispersão das nanopartículas em água com CTAB foi mantida sob agitação magnética por 30 min e, logo após, mantida em ultrassonicação (Ultra-Som Unique® - Ultra Cleaner 1600) por 30 min,

sendo este procedimento repetido por mais uma sequência. Em seguida, a solução de PVAL e a dispersão de nanopartículas foram misturadas e foi repetido o processo de agitação e ultrassonicação. Os filmes foram obtidos transferindo-se a mistura para um molde de vidro plano onde permaneceu à temperatura ambiente até que houvesse a eliminação do solvente (aproximadamente 48 h), permanecendo um filme levemente úmido. Em seguida os filmes foram colocados em uma estufa à 50 °C até a secagem (aproximadamente 5 h), obtendo-se filmes com espessuras de 0,1 mm.

A Figura 18 apresenta a representação esquemática da preparação/obtenção dos filmes de nanocompósitos.

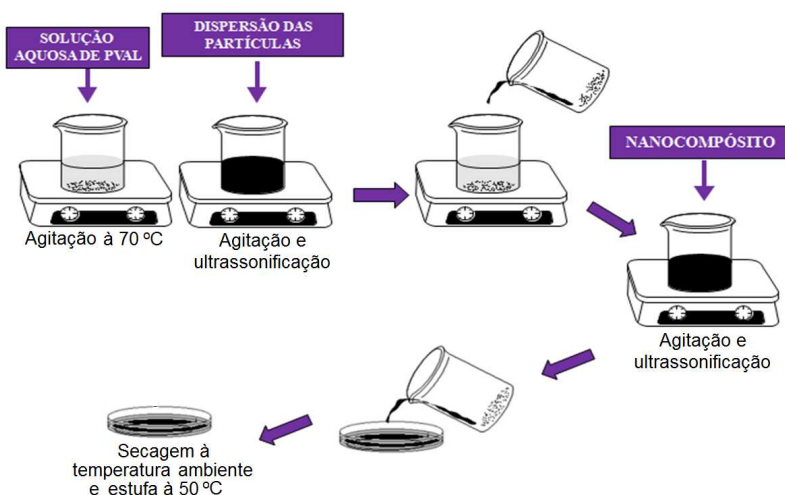


Figura 18: Representação esquemática da preparação/obtenção dos filmes de nanocompósitos.

3.2.3 Caracterização dos Filmes

Filmes de PVAL e de nanocompósitos em matriz de PVAL foram caracterizados quanto às suas propriedades térmicas, morfológicas, elétricas e mecânicas. Soluções de nanocompósitos de PVAL/NTCF foram caracterizadas quanto às suas propriedades reológicas.

3.2.3.1 Análise Térmica – Termogravimetria

Análise termogravimétrica [TG] foi realizada para caracterizar o comportamento da perda de massa resultante do aquecimento dos filmes de PVAL e de nanocompósitos. As análises foram realizadas em um equipamento TA Instruments, modelo TGA-Q50, entre a temperatura ambiente e 700 °C, a uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹, sob atmosfera de nitrogênio (vazão 50 mL min⁻¹).

3.2.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para avaliar a microestrutura da fratura e superfície dos filmes de PVAL e de nanocompósitos. As amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido e recobertas com uma fina camada de ouro num metalizador, modelo D2 Diode Sputtering System, fabricado pela ISI (International Scientific Instruments). Utilizou-se neste trabalho um microscópio Phillips, modelo XL 30, com fonte de elétrons de tungstênio e detector de elétrons secundários.

3.2.3.3 Reologia

Os estudos reológicos foram realizados para avaliar a variação das propriedades reológicas e de viscosidade das soluções de PVAL e de nanocompósitos de PVAL/NTCF quanto à variação da temperatura e o aumento da concentração de NTCF. As soluções dos nanocompósitos foram preparadas da mesma forma descrita acima (item 3.2.2). Para a realização das medidas, utilizou-se o reômetro rotacional Brookfield, Modelo DV III (Braseq®, Brasil), com um cone spindle CP-52, utilizando a quantidade de amostra de 0,5 mL e temperaturas de 25 °C e 35 °C. As medidas foram feitas em velocidades de rotação progressivamente crescentes (3,1 – 90,1 rpm com variação em intervalos de 3 rpm). Os dados foram adquiridos utilizando o software Brookfield Rheocalc® 2.2X.

3.2.3.4 Condutividade Elétrica – Método do Eletrômetro

Esse método foi utilizado para a medida de condutividade elétrica volumétrica dos filmes, à temperatura ambiente, de PVAL, de

nanocompósitos em matriz de PVAL em diversas concentrações, da blenda de PVAL/QTN e da blenda de PVAL/QTN/NTCF. Baseado em realizar medidas de condutividade elétrica utilizando-se do método das duas pontas. Recomendado quando o material a ser analisado possui uma alta resistência elétrica (em torno de $10^9 \Omega$), o que conseqüentemente requer a detecção de baixos valores de correntes (GIROTTI e SANTOS, 2002).

Para as medidas utilizou-se o eletrômetro da Keithley, 6517A com fonte de corrente contínua. Neste método a amostra foi colocada em um dispositivo de teste (acessório 8009-Keithley) conforme mostrado esquematicamente na Figura 19. O dispositivo foi ligado ao eletrômetro que aplica uma tensão (diferença de potencial - ddp) entre 1 e 400 V e determina a corrente elétrica que percorre a amostra. O dispositivo possui isolamento contra interferências eletromagnéticas que poderiam influenciar os resultados.

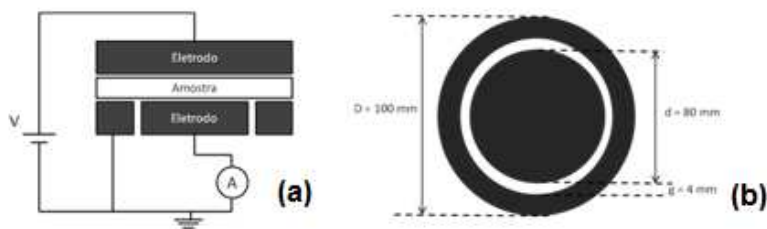


Figura 19: Desenho esquemático do dispositivo para medição da resistividade elétrica volumétrica pelo método do eletrômetro: (a) vista lateral do eletrodo; (b) vista superior da parte inferior do eletrodo.

Fonte: GIROTTI e SANTOS (2002).

A condutividade elétrica volumétrica da amostra foi calculada pela Equação 1:

$$\sigma = \frac{4wi}{(d+g)^2 \pi V} \quad \text{Equação 1}$$

onde:

σ = condutividade elétrica volumétrica, em Scm^{-1}

i = corrente elétrica, em A

w = espessura da amostra, em cm

V = tensão, em Volts

$d + g$ = dimensões do eletrodo, em cm.

3.2.3.5 Condutividade Elétrica – Método de Duas Pontas

Este método foi utilizado para a medida da condutividade elétrica volumétrica dos filmes de PVAL e de nanocompósitos de PVAL/NTCF em diferentes concentrações à temperatura ambiente. Ao medir-se a diferença de potencial e a corrente elétrica que flui através da amostra sob a ação de um campo elétrico aplicado, tem-se a medida da condutividade elétrica. É recomendado quando se utiliza materiais com alta quantidade de portadores de carga e que não sofra variações na densidade sob pequenas variações de temperatura. Caso contrário, poderão ocorrer flutuações no valor de condutividade em função do tempo, sendo o valor da condutividade elétrica do material analisado, uma média temporal (GIROTTTO e SANTOS, 2002). A Figura 20 esboça o arranjo experimental para este tipo de medida.

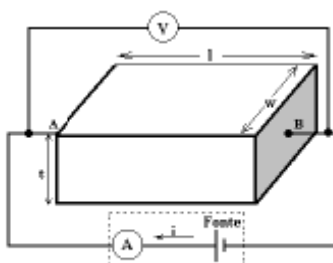


Figura 20. Arranjo experimental para o método duas pontas (ou de dois terminais). O circuito elétrico contido no retângulo pontilhado equívale ao tocarmos os pontos A e B do material com os terminais de um multímetro comum.

Fonte: GIROTTTO e SANTOS (2002).

Para a realização das medidas foi utilizada uma fonte de corrente contínua Keithley Mod. 6220 e a um eletrômetro Keithley Mod. 6517. A leitura, em ohms^{-1} (i/V), e as dimensões da amostra são usados no cálculo, utilizando a Equação 2.

$$\sigma = \frac{4wi}{d^2\pi V} \quad \text{Equação 2}$$

3.2.3.6 Ensaio Eletromecânico

O ensaio eletromecânico foi realizado para a medida de condutividade elétrica volumétrica das nanopartículas e, ainda, para verificação da variação da condutividade elétrica dos filmes de nanocompósitos de PVAL/NTCF em função da tensão de compressão aplicada. Para a realização das medidas o padrão duas pontas foi utilizado. Utilizou-se um eletrodo cilíndrico de cobre acoplado a uma prensa hidráulica, ligado a uma fonte de corrente contínua Keithley Mod. 6220 e a um eletrômetro Keithley Mod. 6517, conforme ilustrado na Figura 21.

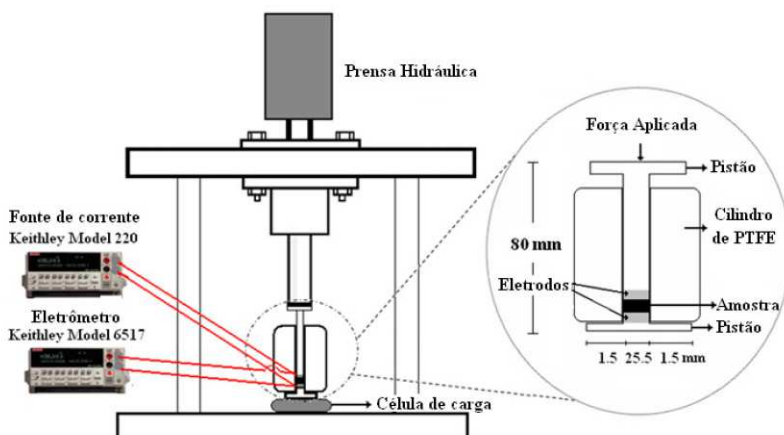


Figura 21: Esquema do sistema utilizado no ensaio eletromecânico.

Fonte: MULLER *et al.* (2010).

Inicialmente as amostras estudadas foram colocadas entre os eletrodos, sem aplicação de tensão de compressão, e submetidas a diferentes correntes elétricas para determinar o intervalo de corrente em que as amostras apresentavam comportamento ôhmico. Em seguida, manteve-se a corrente elétrica a um valor constante que estivesse dentro do intervalo de comportamento ôhmico e foram aplicadas diferentes forças de compressão até o ponto em que a tensão medida não tivesse redução significativa com o aumento da compressão e os valores de tensão medidos no eletrômetro durante a análise foram anotados. Para determinação da condutividade elétrica das nanopartículas, considerou-

se apenas o valor da tensão final, invariante com o aumento da compressão.

Os cálculos das condutividades elétricas volumétricas e das tensões de compressão e foram realizados, respectivamente, pela Equação 2 e pela Equação 3:

$$\sigma_c = \frac{F}{A} \quad \text{Equação 3}$$

onde:

σ_c = Tensão de compressão, em Pa

F = Força de compressão medida pela célula de carga, em N.

3.2.3.7 Ensaio de Tração

Os ensaios de resistência à tração dos filmes de PVAL e de nanocompósitos em diversas concentrações foram realizados segundo a norma ASTM D882, indicada para filmes plásticos. Corpos de prova na forma de tiras retangulares de 100 mm de comprimento (50 mm de comprimento útil) por 11 mm de largura foram cortados diretamente dos filmes preparados, utilizando o dispositivo apresentado na Figura 22 que foi desenvolvido para garantir o paralelismo e a integridade da bordas laterais dos corpos de prova. Além disso, as amostras foram submetidas a um ambiente com umidade relativa controlada de 40 % por um período de 15 dias antes de se efetuarem os ensaios.



Figura 22: Dispositivo utilizado no corte dos filmes para o ensaio de resistência à tração: (a) foto do dispositivo; (b) esquema de funcionamento.

Fonte: ARAÚJO (2010).

Máquina Universal de Ensaio EMIC, modelo DL2000, equipada com célula de carga com capacidade máxima de 50 kgf foi utilizada nos ensaios. A velocidade de afastamento das garras de $5,0 \text{ mm min}^{-1}$ foi calculada segundo a Equação 4. Foram determinadas as propriedades de módulo de elasticidade, resistência à tração e deformação na ruptura dos nanocompósitos em relação ao PVAL puro.

$$v = L_0 \times C \quad \text{Equação 4}$$

onde:

v = velocidade de afastamento das garras

L_0 = comprimento inicial do corpo de prova (50 mm)

C = taxa de deformação inicial ($0,1 \text{ min}^{-1}$ para deformação na ruptura inferior a 20%).

3.2.4 Preparação das Blendas de PVAL/QTN

PVAL e QTN foram dissolvidos sob agitação magnética separadamente em soluções de ácido acético 1 mol.L^{-1} . Após a completa dissolução dos polímeros, misturou-se as soluções resultando em uma proporção de PVAL e QTN de 1:1 em massa molar das unidades monoméricas. Para obtenção dos filmes foi realizado o mesmo procedimento descrito no item 3.2.2.

3.2.5 Reticulação das Blendas com Glutaraldeído

Para reticulação das blendas de PVAL/QTN foram utilizados dois procedimentos: i) as blendas foram imersas e imediatamente retiradas de solução aquosa de glutaraldeído 1 % (m/m) e ii) as blendas foram imersas e mantidas durante 1 min na solução de glutaraldeído.

3.2.6 Caracterização das Blendas

Filmes de PVAL, de blenda de PVAL/QTN e de blenda de PVAL/QTN reticulada com glutaraldeído foram caracterizados por espectrometria de infravermelho. Filmes de PVAL, QTN, PVAL/NTCF, PVAL/QTN e PVAL/QTN reticulados com glutaraldeído foram caracterizados quanto absorção de água em umidade relativa 100 %.

3.2.6.1 Espectroscopia Infravermelho (FTIR)

Os espectros de infravermelho foram obtidos em um espectrômetro da Thermo Nicolet modelo IR-100 com transformada de Fourier, empregando-se a técnica de transmissão em amostras na forma de filme. Foi analisada a região entre 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} .

3.2.6.2 Teste de Absorção de Água

A quantidade de vapor de água absorvida pelas amostras de PVAL e das blendas foi determinada utilizando-se corpos de prova com dimensões de 2 cm x 2 cm. Neste teste, as amostras previamente secas sob vácuo até massa constante, foram mantidas em meio com umidade relativa de 100 % por 12 dias, tempo aproximado para que a quantidade de água absorvida atinja o equilíbrio (WITT, 2008). A variação de massa foi determinada ao final deste período.

3.2.6.3 Condutividade Elétrica

As medidas de condutividade elétrica das amostras de PVAL/QTN e PVAL/QTN/NTCF foram realizadas através do método do eletrômetro (item 3.2.3.4).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ESTUDOS DE DISPERSÃO

Visando a obtenção de um sistema ótimo para preparação das soluções de nanocompósitos, estudou-se a dispersão de nanotubos de carbono funcionalizados ou não nas soluções de água, etanol e mistura 50/50 (v/v) de água e etanol, e em presença ou não do surfactante CTAB. Dessa forma, avaliou-se a eficiência da dispersão dos nanotubos de carbono quanto ao solvente, à funcionalização do nanotubo de carbono e à utilização do surfactante. A escolha dos solventes a serem estudados foi feita levando em consideração a dissolução do PVAL em água e em solução aquosa de etanol. O surfactante CTAB foi escolhido devido à absorção deste às superfícies dos NTC (RAUSCH; ZHUANG e MÄDER, 2010 e HU; YANG e HU, 2004).

Os resultados foram registrados através de fotos durante 48 h em que o sistema foi mantido em repouso. As Figuras 23 e 24 apresentam as fotos dos tubos de ensaio contendo NTCA e NTCF dispersos em água, etanol ou mistura água/etanol após dispersão (tempo zero de repouso) e serem mantidos em repouso durante 24 h e 48 h.

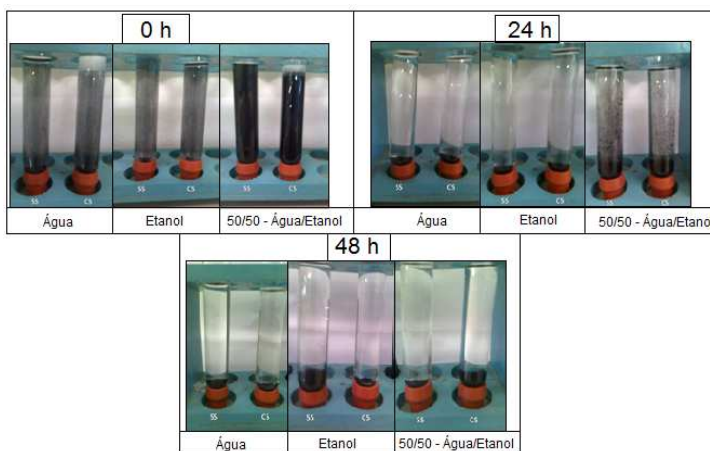


Figura 23: Dispersão dos NTCA em diferentes solventes e mantidos em repouso durante 0 h, 24 h e 48 h, onde SS e CS inserido na figura denotam sem surfactante e com surfactante, respectivamente.

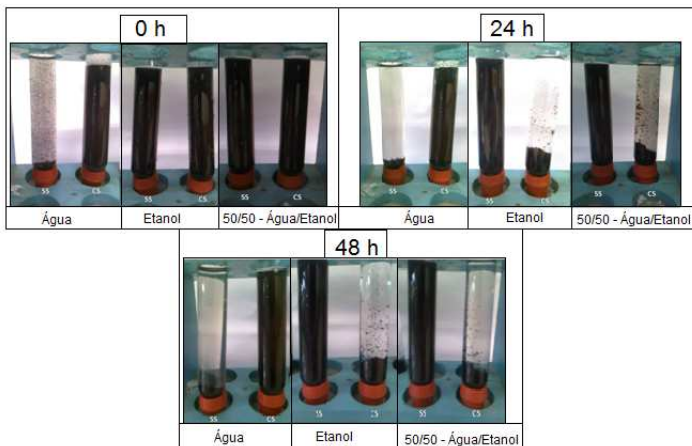


Figura 24: Dispersão dos NTCTF em diferentes solventes e mantidos em repouso durante 0 h, 24 h e 48 h, onde SS e CS inserido na figura denotam sem surfactante e com surfactante, respectivamente.

As dispersões NTCTF/solventes, em tempos da ordem de minutos após a agitação do tubo de ensaio mostraram decantação dos aglomerados de nanopartículas para os sistemas contendo água e etanol, independente da adição do CTAB. No entanto, para o sistema onde foi utilizado como solvente a mistura de água/etanol, também independente da adição do CTAB, mostrou uma dispersão ao longo do tubo, apresentando uma coloração escura. Após 24 h, os NTCTF em água e etanol sedimentam totalmente, enquanto que, nos sistemas de misturas desses solventes, uma pequena parte dos NTCTF manteve-se dispersa em solução. Após 48 h, todos os sistemas apresentam total sedimentação dos nanotubos.

As fotos dos sistemas contendo NTCTF, apresentadas na Figura 24, foram obtidas no mesmo intervalo de tempo dos sistemas anteriores. Após 24 h, houve decantação de parte dos NTCTF apenas para o sistema de solvente água e sem a adição de CTAB, para todos os outros sistemas, os NTCTF mantiveram a aparência, característica de dispersão ao longo do tubo. Após 48 h, para o sistema de solvente água sem CTAB, houve decantação dos NTCTF no fundo do tubo. No entanto, os NTCTF mantiveram-se dispersos no sistema de solvente água com CTAB. Já para os demais sistemas, onde há a presença de etanol, os NTCTF mantiveram-se dispersos no meio em ausência de CTAB. A adição do CTAB a estes sistemas induziu a decantação de uma

determinada quantidade dos NTCF no período de 24 h, tendo apenas resquícios dispersos no solvente. Após 48 h foi observado o mesmo comportamento para todos os sistemas.

A Figura 25 apresenta o comportamento dos sistemas mantidos em repouso por 48 h, para nos NTCA e NTCF, com e sem surfactantes em diferentes solventes.

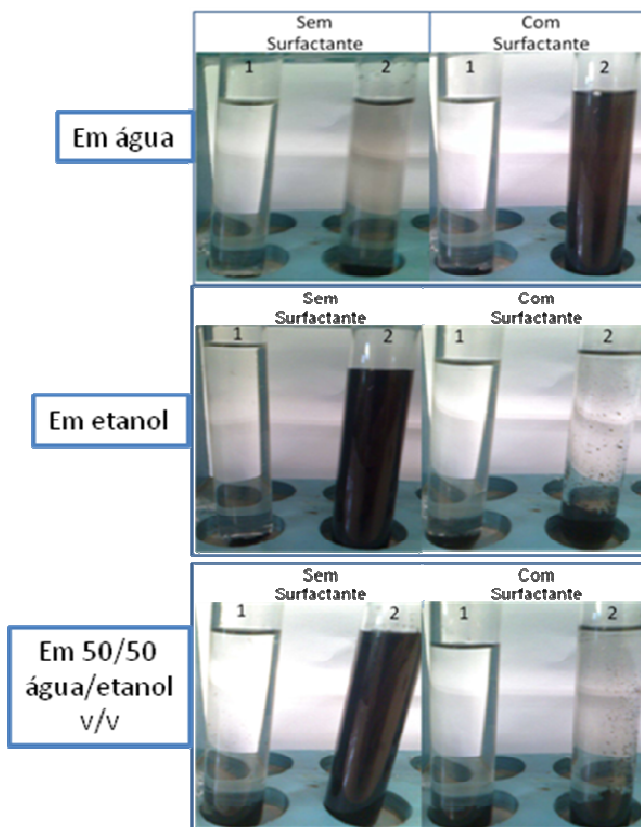


Figura 25: Terceiro dia dos estudos de dispersão de nanotubos em diferentes sistemas, sendo 1- Nanotubos de carbono e 2 – Nanotubos de carbono funcionalizados.

Os NTCF apresentaram uma dispersão mais eficiente quando comparados NTCA, já que estes não se mantiveram dispersos nos solventes avaliados, mesmo em presença de CTAB. Em contrapartida,

os NTCF apresentaram uma boa dispersão em etanol e mistura de água/etanol, no entanto, a presença de CTAB nestes sistemas induziu decantação das nanopartículas para o fundo do tubo de ensaio. Quando utilizou-se água como solvente, os NTCF mantiveram-se dispersos nas condições estudadas, apresentando deposição no fundo do tubo de ensaio em ausência de CTAB.

Os filmes preparados utilizando água como solvente e adicionando surfactante apresentaram melhor dispersão dos nanotubos de carbono quando comparados com os filmes preparados utilizando etanol como solvente em ausência do surfactante (Figura 26). Devido a esse fato, somado com a evidência de que a água é o melhor solvente para o PVAL (KROSCWITZ, 1990), considerou-se que o sistema de solvente água com adição de CTAB seria o mais apropriado para a preparação dos nanocompósitos de PVAL/NTC.

A preparação dos filmes também indicou a utilização do surfactante CTAB como sendo mais eficaz para a dispersão, a Figura 27 apresenta fotos de filmes de PVAL/NTCF 0,2 % utilizando água como solvente em presença e ausência de CTAB.

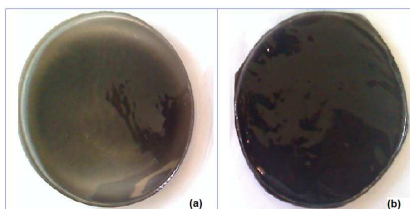


Figura 26: Filmes de PVAL/NTCF 0,2 % obtidos a partir de dispersões utilizando como solvente (a) etanol sem CTAB e (b) água com CTAB.

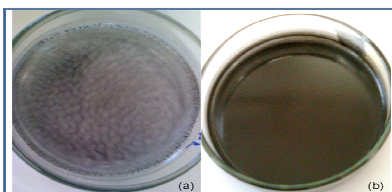


Figura 27: Filmes de PVAL/NTCF 0,2 % obtidos a partir de dispersões utilizando água como solvente (a) sem CTAB e (b) com CTAB.

4.2 ANÁLISE TÉRMICA

Na Figura 28 estão apresentadas as curvas termogravimétricas referente aos filmes dos nanocompósitos estudados nas proporções de 1 g de nanopartículas/100 g de PVAL e ao filme de PVAL puro. As curvas apresentam três etapas de perda de massa, sendo a primeira correspondente à perda de água e as outras duas correspondem à degradação do PVAL. Estas ocorrem simultaneamente na faixa de temperatura de 240 °C a 540 °C.

Na etapa correspondente à perda de água, que se mantém no filme devido ao processo de obtenção, nota-se uma variação na percentagem em massa de água absorvida nos filmes contendo as diferentes nanopartículas, conforme descrito na Tabela 4. Observa-se que a menor percentagem de perda de água refere-se ao nanocompósito de PVAL/NTCF. Todas as curvas iniciam a etapa de perda de massa referente à decomposição do polímero na mesma faixa de temperatura, indicando que as presenças das diferentes nanopartículas de carbono não alteram a temperatura de início de decomposição do polímero.

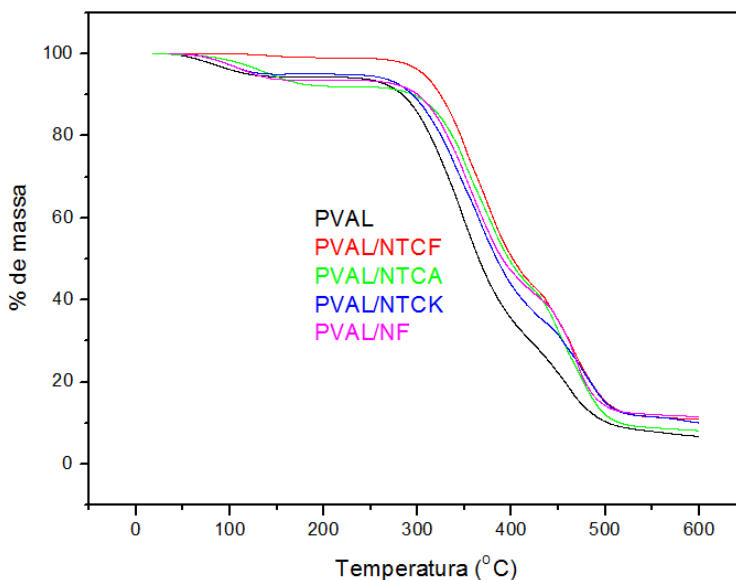


Figura 28: Curvas termogravimétricas dos filmes de PVAL puro e de nanocompósitos de PVAL.

Tabela 4: Valores correspondentes à perda de massa dos filmes de PVAL puro e de nanocompósitos de PVAL.

Amostra	% de perda de água	% de massa residual	Teor de metais ^(a) (%m)
PVAL	5,7	6,7	---
PVAL/NTCF	1,0	11,0	0,7
PVAL/NTCA	7,8	8,4	1,1
PVAL/NTCK	5,0	10,1	1.5
PVAL/NF	6,5	11,5	---

(a) Determinado no trabalho de ARAÚJO (2010) utilizando o método de espectroscopia de absorção atômica.

A Figura 29 apresenta a derivada das curvas termogravimétricas dos nanocompósitos estudados, onde se percebeu que a adição das nanopartículas pode ter alterado o mecanismo de decomposição dos filmes de PVAL, devido à mudança da temperatura da taxa de variação máxima. Considerando que a análise foi realizada em atmosfera de nitrogênio, não havendo assim, decomposição dos nanotubos de carbono, sugere-se que essa mudança no mecanismo de decomposição ocorreu devido à presença de metais nos nanotubos de carbono identificada em trabalhos anteriores (ARAÚJO, 2010). A quantidade destes metais para cada nanopartícula é apresentada na Tabela 4.

Os valores de percentagem de massa residual à 600 °C, apresentados na Tabela 4 mostram que todos os filmes dos nanocompósitos de PVAL apresentaram uma maior quantidade de resíduo quando comparados ao filme de PVAL puro. Esse fator relaciona-se com a presença de nanotubos não decompostos e à mudança do mecanismo de decomposição de PVAL causada pelos metais presentes nas nanopartículas.

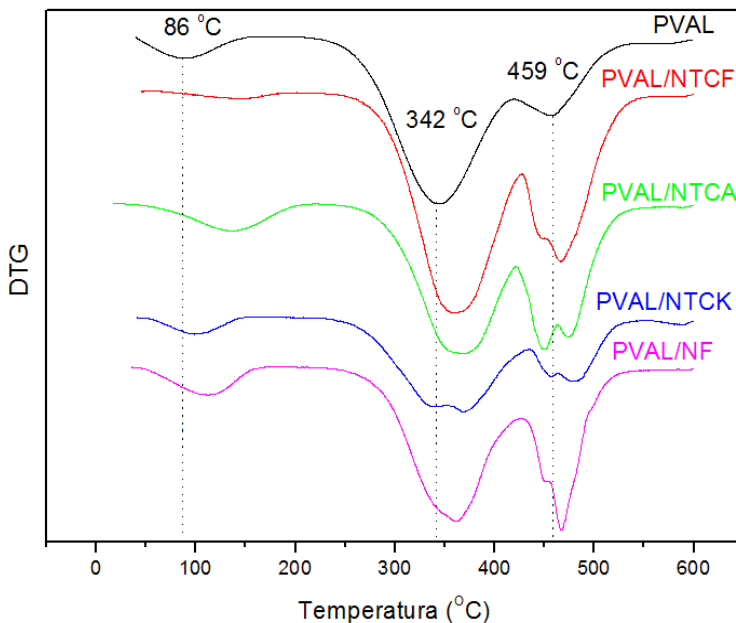


Figura 29: Derivada das curvas termogravimétricas dos filmes de PVAL puro e de nanocompósitos de PVAL.

4.3 MISCROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia eletrônica de varredura de um filme busca correlacionar as propriedades físico-químicas com a estrutura morfológica, no entanto, depende ainda da natureza evaporação do solvente. As micrografias de fratura e superfície do filme de PVAL e dos nanocompósitos estão apresentadas na Figura 30 e Figura 31, respectivamente, sendo os filmes de nanocompósitos na composição de 1 g de nanopartícula/100 g de PVAL.

A micrografia da fratura do filme de PVAL mostra uniformidade na textura, apresentando poucas ranhuras na fratura e sem presença de poros. Já o filme de nanocompósito com NTCF apresentou relevo na fratura, com textura uniforme e também sem poros. A micrografia da fratura do nanocompósito com NTCA apresenta uma característica morfológica que vai se diferenciando no decorrer da espessura do filme,

devido provavelmente à deposição de nanopartículas no processo de obtenção do filme, considerando que foi observado visualmente que a cinética de evaporação do solvente neste nanocompósito é mais lenta, ou seja, o tempo para eliminação do solvente é maior do que nos demais filmes avaliados. Os filmes de nanocompósitos com NTCK e NF, apresentaram textura densa e sem a presença de relevo.

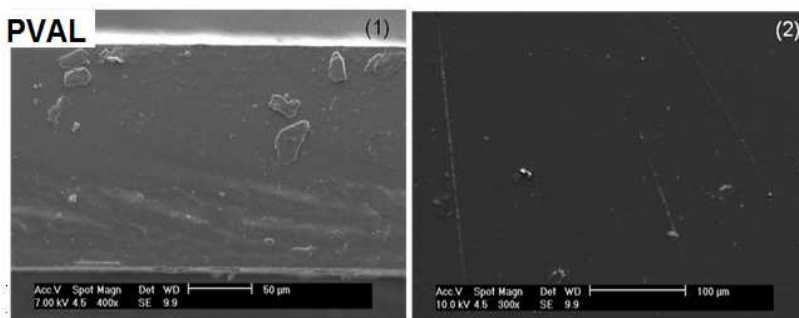


Figura 30: Micrografias do filme de PVAL obtidas por MEV, onde: (1) fratura e (2) superfície.

A micrografia de superfície do PVAL mostra uma textura lisa, sem poros, também observada no filme nanocompósito com NTCF. A micrografia do filme de nanocompósito com NTCA mostra uma textura levemente mais rugosa que as anteriormente mencionadas, sendo que, esse comportamento é crescentemente intensificado para os filmes de nanocompósitos com NTCK e NF, onde a dispersão foi aparentemente menos eficiente.

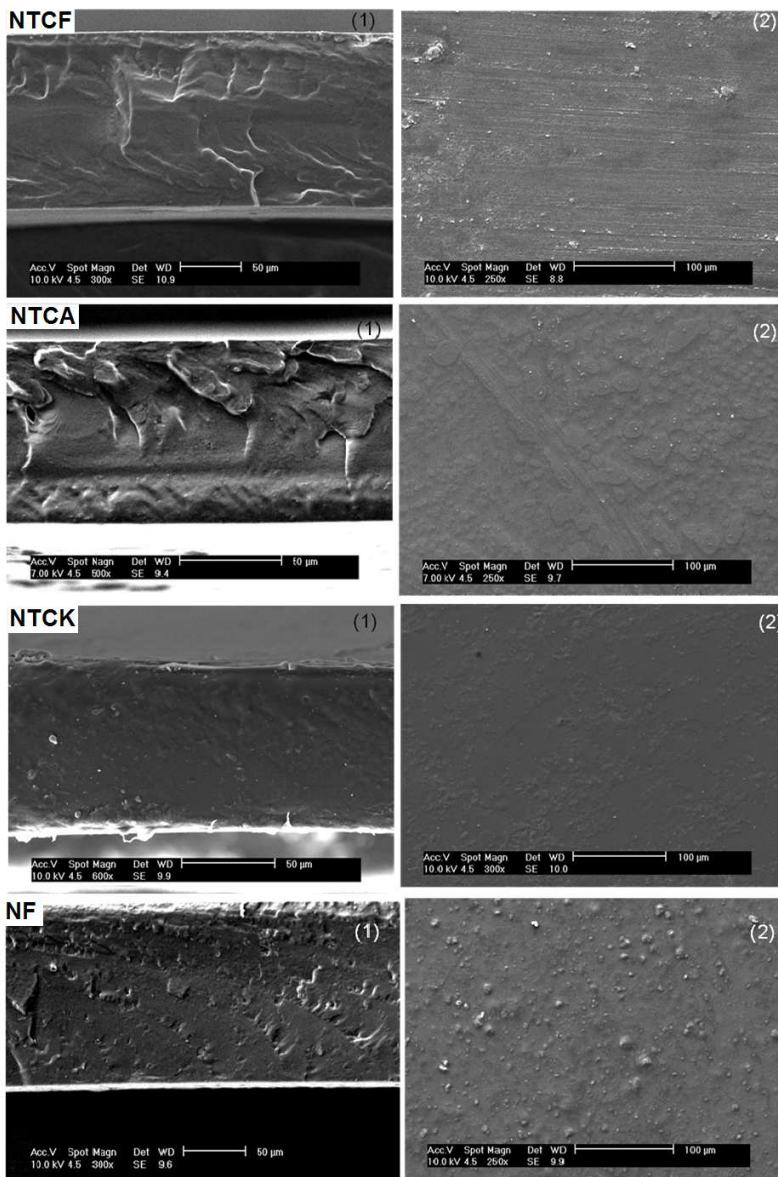


Figura 31: Micrografias obtidas por MEV dos filmes de nanocompósitos nas proporções de 1 g de nanopartícula/100 g de PVAL, onde: (1) fratura e (2) superfície.

4.4 REOLOGIA

A Figura 32 contém as curvas de tensão de cisalhamento por taxa de cisalhamento da solução de 4 % de PVAL em água e de soluções com a mesma concentração de PVAL contendo diferentes proporções de NTCF e da solução 4 % de PVAL puro. Para todas as soluções estudadas a tensão de cisalhamento aumentou proporcionalmente à taxa de cisalhamento, indicando comportamento Newtoniano para essa concentração de PVAL e nesse intervalo de taxa cisalhamento. Com o aumento da temperatura, de 25 °C para 35 °C, observa-se um desvio da linearidade das curvas.

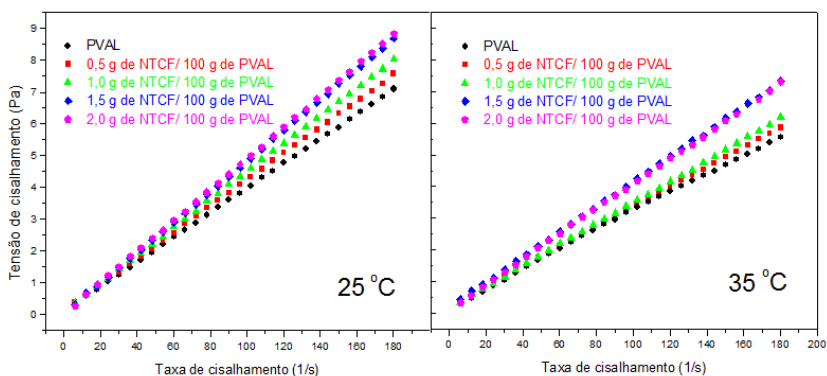


Figura 32: Dependência da tensão de cisalhamento sob a taxa de cisalhamento de soluções 4 % de PVAL em água e diferentes concentrações de PVAL/NTCF.

A Figura 33 apresenta as curvas de viscosidade por taxa de cisalhamento das soluções nas mesmas condições discutidas anteriormente. Observa-se uma queda inicial de viscosidade de todas as soluções estudadas, devido provavelmente às condições experimentais o qual é necessário um determinado tempo para que atinja a estabilização da rotação do rotor. Após a estabilização do rotor a viscosidade manteve-se constante com a variação da taxa de cisalhamento, comportamento característico de fluido Newtoniano

Como esperado, o aumento da temperatura gerou diminuição nos valores de viscosidade das soluções. Esperava-se ainda, que a quantidade de NTCF gerasse um aumento na viscosidade do fluido, no

entanto, isso somente ocorreu até a concentração de PVAL/NTCF 1,5 g de NTCF/100 g de PVAL que possui praticamente o mesmo valor de viscosidade que solução de PVAL/NTCF 2,0 g de NTCF/100 g de PVAL. Observou-se, para a temperatura de 35 °C, um aumento maior no valor da viscosidade quando a proporção de nanotubos passou de 1,0 para 1,5 g de NTCF/100 g de PVAL. Portanto, aparentemente, para as proporções de 1,5 e 2,0 g de NTCF/100 g de PVAL o efeito da temperatura não é tão acentuado como para as outras proporções estudadas.

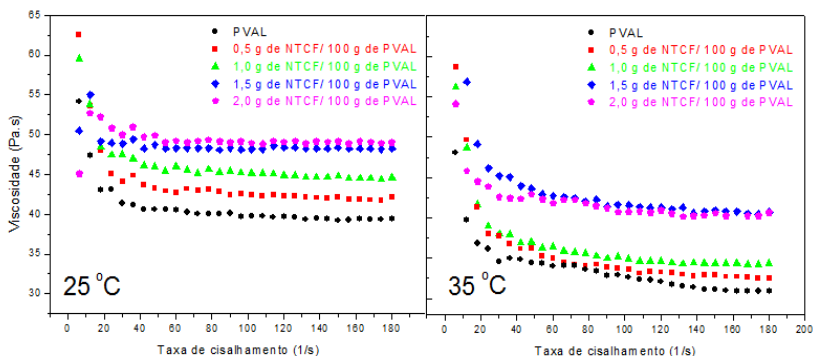


Figura 33: Dependência da viscosidade sob a taxa de cisalhamento de soluções 4 % de PVAL em água e diferentes concentrações de PVAL/NTCF.

4.5 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

4.5.1 Condutividade Elétrica dos Nanotubos de Carbono

A Tabela 5 apresenta os valores de condutividade elétrica dos nanotubos e negro de fumo, determinado sob compressão, utilizando-se o método de duas pontas.

Tabela 5: Condutividades elétricas das nanopartículas utilizando o método de duas pontas.

Nanopartícula	Condutividade Elétrica (S.cm^{-1})
NF	0,403
NTCK	94,2
NTCF	124
NTCA	416

Os valores de condutividade elétrica que variam de 0,40 a 400 S.cm^{-1} , para o negro de fumo e nanotubos respectivamente, são da ordem de grandeza de compostos condutores e serão utilizados na discussão posterior para comparação com os nanocompósitos.

4.5.2 Método do Eletrômetro

A condutividade elétrica de nanocompósitos poliméricos depende da matriz polimérica adotada, da forma e estrutura da nanopartícula condutora, da interface entre a nanopartícula e o polímero e da morfologia dos nanocompósitos. A Figura 34 mostra, a partir do método do eletrômetro à temperatura ambiente, a variação da condutividade elétrica volumétrica dos filmes de nanocompósitos em função da concentração de nanopartículas. O valor de condutividade elétrica do filme de PVAL puro, a partir desse método foi de $2,51 \cdot 10^{-13} \text{ S.cm}^{-1}$. Tem-se que os valores máximos de condutividades elétricas alcançados pelos filmes de nanocompósitos, não seguem necessariamente a condutividade das nanopartículas (Tabela 5), mostrando que a dispersão das nanopartículas exerce grande influência nos valores de condutividade elétrica dos nanocompósitos.

Dos diferentes filmes de nanocompósitos estudados, o maior valor de condutividade elétrica foi para os filmes contendo NTCK, com valor máximo em $2 \cdot 10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$ quanto contém 1,2 g de NTCK/100 g de PVAL. No entanto, a percolação ocorreu de forma brusca, apresentando uma curva muito acentuada, contudo o início do limiar de percolação não pôde ser observado, devendo ter ocorrido à baixas concentrações devido à aglomerações de nanotubos de carbono pode facilitar o caminho condutor no nanocompósito. Observou-se um comportamento

similar para os filmes contendo NTCA, mas apresentando um aumento significativo no valor de condutividade elétrica entre 0 e 0,5 g de NTCA/100 g de PVAL. A partir dessa quantidade de nanotubo no nanocompósito, o valor de condutividade manteve-se inalterado e igual a $7.10^{-11} \text{ S.cm}^{-1}$. Considerando que em trabalhos anteriores (ARAÚJO, 2010), onde se empregou esse mesmo nanotubo de carbono, não houve percolação até a concentração de 1 g de NTCA/100 g de PVC, pode-se supor que este aumento inicial do valor de condutividade ainda não se refere à percolação do nanocompósito, podendo ser causado, entre outros fatores, pela quantidade de água absorvida pelo filme, já que foi visto pela análise térmica (item 4.2) que, dentre as amostras avaliadas, o filme contendo NTCA apresentou maior percentagem de perda de água.

Na curva de condutividade dos nanocompósitos contendo NTCF pode-se melhor observar o limiar de percolação, que ocorre na faixa de concentração de 0,5 a 1,0 g de NTCF/100 g de PVAL e a condutividade elétrica é máxima em 1,5 g de NTCF/100 g de PVAL com valor de $1,6.10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$. Comparando-se esta curva com a dos filmes contendo NF, percebe-se que ambas possuem comportamento similar, com o limiar de percolação ocorrendo com quantidades de nanopartículas, no entanto, a curva do nanocompósito contendo NF atinge, na concentração de 2 g de NF/100 g de PVAL um valor de $3,2.10^{-12} \text{ S.cm}^{-1}$, referente a duas ordens de grandeza inferiores à do valor de condutividade do nanocompósito contendo NTCF, na mesma proporção, o que torna o uso do nanotubo de carbono viável neste sistema e faixa de concentração estudada.

Com o objetivo de avaliar o comportamento em maiores concentrações de nanopartículas das curvas que apresentaram uma percolação melhor definida, fez-se um estudo com quantidades maiores de nanotubos, atingindo um valor máximo de 10 g de NTCF ou NF/100 g de PVAL, onde ainda poderia ser viável a preparação desses nanocompósitos dependendo do valor de condutividade elétrica atingida. As curvas deste estudo estão expressas na Figura 35.

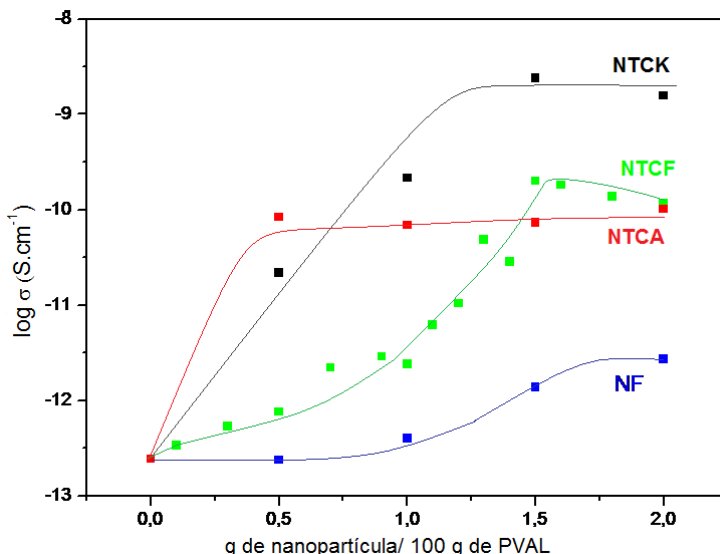


Figura 34: Curvas do logaritmo da condutividade elétrica volumétrica em função da quantidades de nanopartículas nos nanocompósitos.

Ocorre um segundo aumento nos valores de condutividade elétrica após a primeira percolação e estabilização dos valores de condutividade elétrica em 2 g de nanopartícula/100 g de PVAL, tendo essa segunda estabilização ocorrendo em, 2,5 g de NTCF/100 g de PVAL e 4,0 g de NF/100 g de PVAL. Como os NTC possuem menor razão de aspecto que os NF, esperava-se para filmes nanocompósitos com NTC, maiores valores de condutividade elétrica. O resultado surpreendente desta análise é que, com o aumento da concentração das nanopartículas, os valores de condutividades dos nanocompósitos com NTCF e NF vão se aproximando e alcançando valores muito próximos na concentração máxima avaliada de 10 g de nanopartícula/100 g de PVAL, sendo $1,26 \cdot 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ para o nanocompósito com NF e $4,7 \cdot 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ para o nanocompósito com NTCF. Portanto, considerando as vantagens já mencionadas (item 2.4) de custo do NF, quando aplicados neste sistema e à essa faixa de concentração, o emprego do NF como carga condutora de eletricidade nos nanocompósitos é viável.

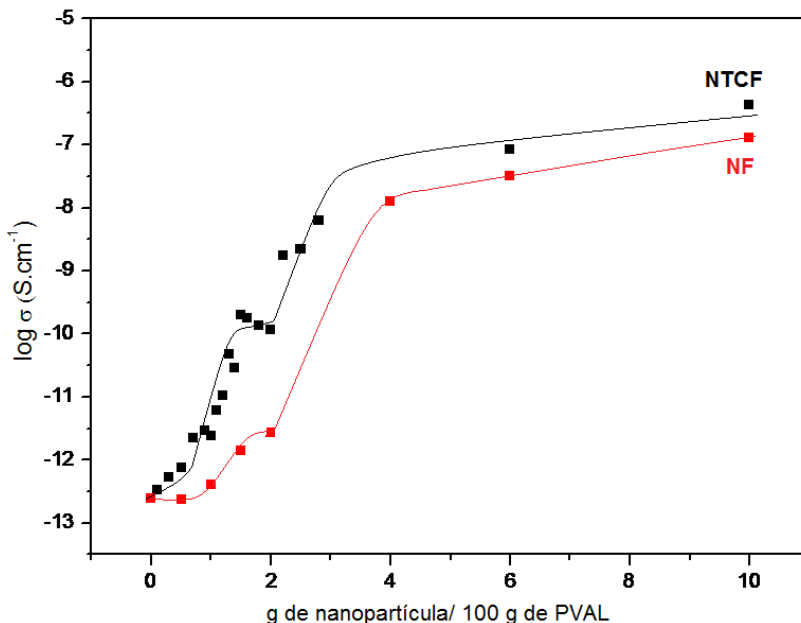


Figura 35: Curvas da variação da condutividade elétrica com a concentração de nanopartícula nos filmes nanocompósitos de PVAL e NTCF ou NF utilizando o método do eletrômetro.

4.5.3 Método de Duas Pontas

Para fins comparativos, obteve-se a variação dos valores de condutividades elétricas volumétricas dos filmes de nanocompósitos de PVAL em função da concentração de NTCF a partir do método de duas pontas, utilizando as mesmas amostras utilizadas no método do eletrômetro. Para tanto, mediu-se a condutividade de duas partes diferentes dos filmes, uma localizada próxima à lateral e outra no centro do filme, para a avaliação da diferença de condutividade elétrica relacionada à dispersão dos nanotubos de carbono no decorrer do filme.

A Figura 36 ilustra a curva das duas partes dos filmes e nos mostra que há uma diferença nos valores de condutividade elétrica quando medidos em diferentes partes do filme, sendo que a amostra retirada do centro do filme alcança valores maiores de condutividade na

maioria das concentrações e atinge o limiar de percolação com concentração um pouco inferior também, no entanto, ambas as amostras possuem o mesmo valor máximo de condutividade elétrica ($2 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$) na concentração de aproximadamente 2 g de nanopartícula/100 g de PVAL.

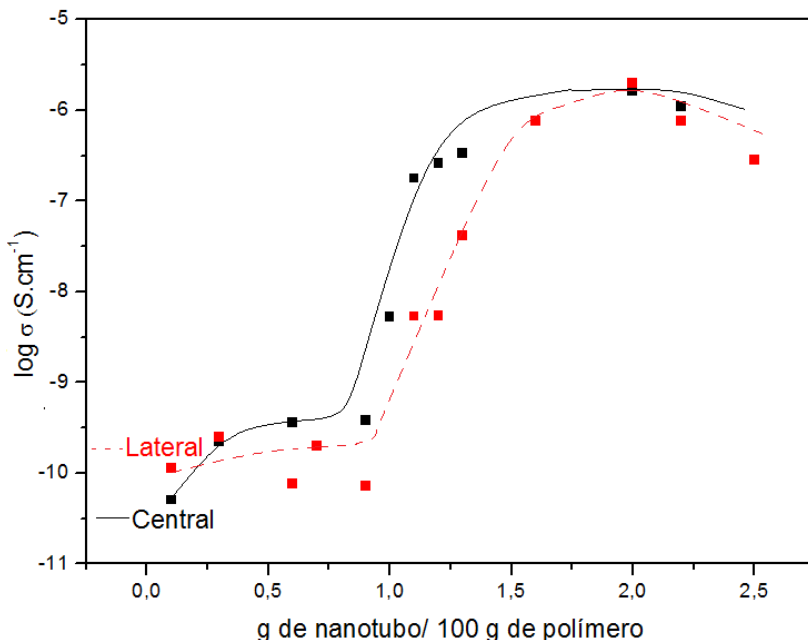


Figura 36: Curvas da variação da condutividade elétrica com a concentração de NTCF de diferentes partes dos filmes nanocompósitos de PVAL/NTCF utilizando o método de duas pontas.

Para a comparação dos métodos, com curvas apresentadas na Figura 37, utilizou-se a amostra central do filme, onde aparentemente a dispersão é melhor e os pontos da curva apresentam menor desvio.

A partir do método de duas pontas obtiveram-se valores de condutividades elétricas significativamente maiores quando comparadas às condutividades elétricas das mesmas amostras medidas pelo método do eletrômetro. Essa diferença é de duas a três ordens de grandeza dependendo da concentração da amostra. Além da diferença de sensibilidade dos métodos que gera uma diferença nos valores de

condutividade (GIROTTI e SANTOS, 2002), outros fatores também podem estar associados para a ocorrência desse erro, tais como, por exemplo, a utilização de áreas diferentes para as medidas das amostras, pois apesar da área ser considerada no cálculo das condutividades elétricas volumétricas, a concentração das nanopartículas nas amostras não é uniforme, podendo existir regiões com mais aglomerados do que outras. A técnica do eletrômetro faz uma medida do filme todo, considerando um valor único de resistividade para toda a extensão do filme, já a técnica da medida de duas pontas utiliza-se de apenas uma pequena circunferência retirada da amostra original para a medição. Outro fator que pode ter contribuído para essa diferença é da possível pressão na amostra causada pelo procedimento para a medição da condutividade pelo método de duas pontas. Devido a essa possibilidade, optou-se por fazer um estudo eletromecânico avaliando como a tensão influencia na condutividade elétrica dos filmes.

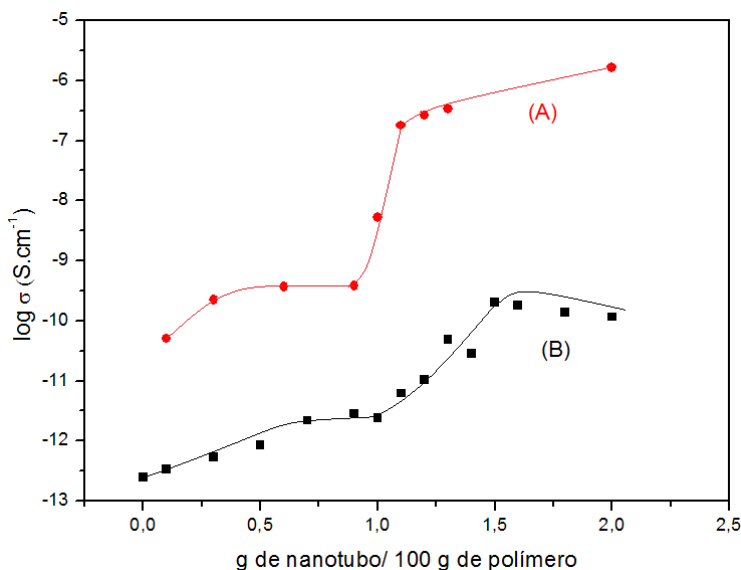


Figura 37: Curvas da variação da condutividade elétrica com a concentração de NTCF dos filmes nanocompósitos de PVAL/NTFC utilizando (A) o método de duas pontas e (B) o método do eletrômetro.

4.5.4 Ensaio Eletromecânico

A Figura 38 apresenta as curvas referentes ao ensaio eletromecânico das amostras de PVAL/NTCF 0,3 e 1,5 g de NTCF/100 g de PVAL, escolhidas por serem próximas dos valores dos extremos de concentração estudados neste trabalho. Como esperado, há um aumento nos valores de condutividade elétrica dos filmes conforme se aumenta a tensão aplicada sobre ele, sendo essa variação mais acentuada no filme com maior quantidade de NTCF, que chega a aumentar a condutividade elétrica em uma ordem de grandeza do valor original. Nota-se que para o filme 0,3 g de NTCF/100 g de PVAL, houve um maior aumento na condutividade elétrica do filme até aproximadamente 1 MPa, sendo que, a partir de 2 MPa, o valor mantém-se inalterado. Já para o filme 1,5 g de NTCF/100 g de PVAL, o aumento brusco ocorre até a mesma faixa de tensão que o filme anterior, mas de forma mais acentuada e o valor de condutividade elétrica do filme permanece inalterado a partir de, aproximadamente, 7 MPa.

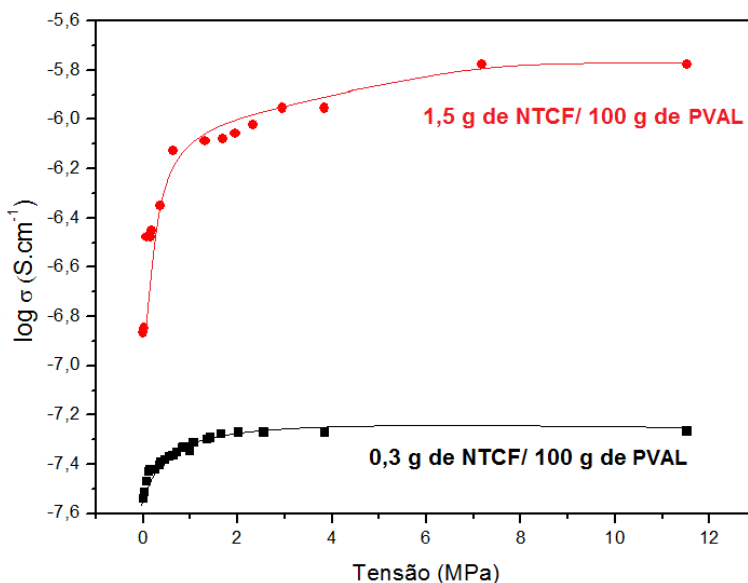


Figura 38: Ensaio eletromecânico dos filmes PVAL/NTCF 0,3 e 1,5 g de NTCF/100 g de PVAL.

4.6 ENSAIO DE TRAÇÃO

A resistência à tração dos filmes dos nanocompósitos foi avaliada através dos ensaios mecânicos e de suas respectivas curvas geradas de tensão- deformação. A Figura 39 ilustra as curvas de tensão deformação do PVAL puro onde nota-se que a transição entre a região de deformação elástica e a região de deformação plástica ocorre de forma brusca, gerando uma tensão de escoamento superior referente à tensão máxima das curvas. Este fato ocorre, pois neste momento, as cadeias poliméricas se orientam, gerando uma queda no valor da tensão antes da passagem para a deformação plástica, comportamento referente a um polímero plástico (dúctil) (CALLISTER JR, 2001). As amostras sofreram uma deformação média na ruptura de 105 % referente ao seu tamanho original, alcançando um valor médio de tensão de ruptura de 55 MPa.

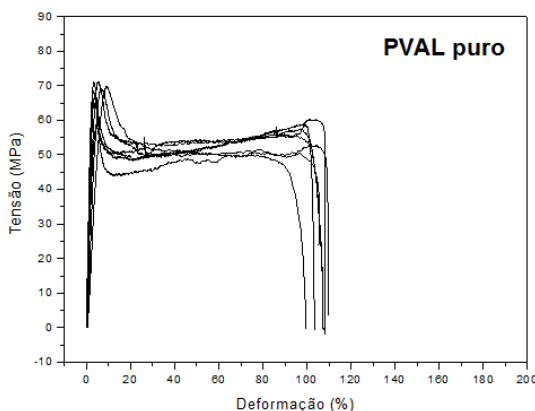


Figura 39: Curvas de tensão- deformação obtidas nos ensaios de resistência à tração de filmes de PVAL puro.

Foram obtidas as curvas de tensão- deformação para os filmes nanocompósitos com NTCF e NTCA em diversas concentrações, ilustradas na Figura 40.

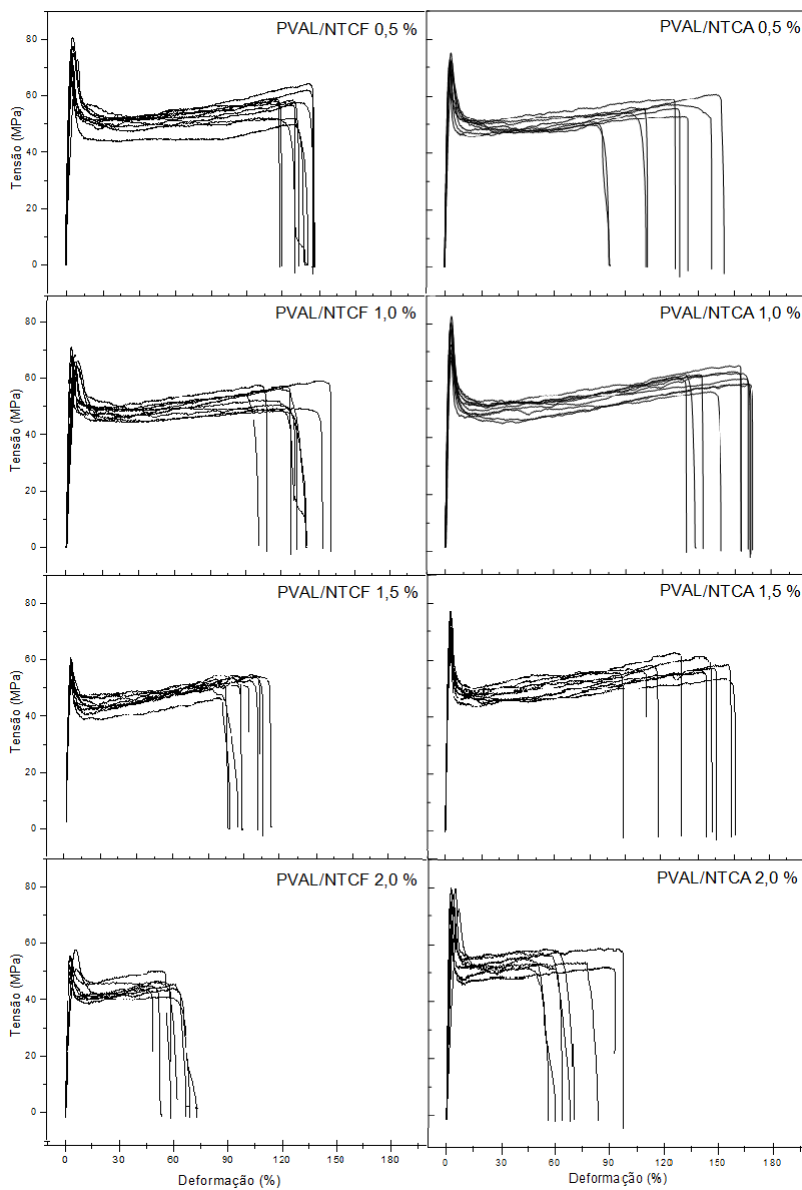


Figura 40: Curvas de tensão- deformação obtidas nos ensaios de resistência à tração de filmes nanocompósitos de PVAL com diversas concentrações de NTCF e NTCA.

Os valores das tensões máximas e de ruptura, módulo de elasticidade e deformação na ruptura, referentes a todas as curvas, juntamente com seus respectivos desvios padrões, encontram-se na Tabela 6.

Comparando as curvas apresentadas na Figura 40 com as curvas referentes ao PVAL puro (Figura 39), nota-se que, inicialmente, nas menores concentrações de nanopartículas estudadas, há um aumento na deformação de ruptura dos nanocompósitos quando comparados ao PVAL puro, ou seja, à baixas concentrações de nanopartículas há um aumento na tenacidade dos nanocompósitos. Entretanto, em maiores concentrações das nanopartículas, ocorre uma diminuição na deformação, podendo ser decorrente de aglomerados de nanopartículas que causam aumento na fragilidade do nanocompósito. Poucas variações ocorreram nas tensões máximas e de ruptura e no módulo de elasticidade.

Para fins comparativos, foram obtidas as curvas de todos os nanocompósitos avaliados nas concentrações extremas estudadas. As Figuras 41 e 42 respectivamente, apresentam as curvas de tensão-deformação para os nanocompósitos estudados nas concentrações de 0,5 e 2,0 g de nanopartícula/100 g de PVAL.

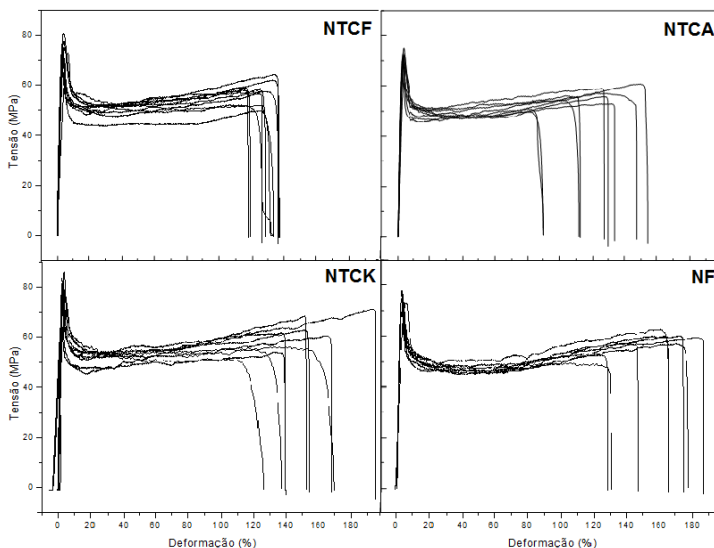


Figura 41: Ensaios de tração dos filmes de nanocompósitos 0,5 g de nanopartícula/100 g de PVAL.

As análises de MEV, discutidas anteriormente (item 4.3) mostram que as fraturas dos filmes de nanocompósitos se apresentam com aspecto diferenciado entre si, sugerindo que as variações que ocorrem na ruptura das amostras dependem da natureza da nanopartícula. Observando as curvas e os valores da Tabela 6, nota-se um menor desvio padrão para os nanocompósitos contendo NTCF, sugerindo, mais uma vez, a melhor dispersão gerada pela funcionalização dos nanotubos de carbono. Nota-se ainda, que essa queda na deformação de ruptura dos filmes de nanocompósitos com concentração de 2 g de nanopartícula/100 g de PVAL é um fator que se repete em todas as nanopartículas estudadas, sendo mais acentuado nos filmes nanocompósitos de NF, onde o desvio padrão também é maior para essa concentração.

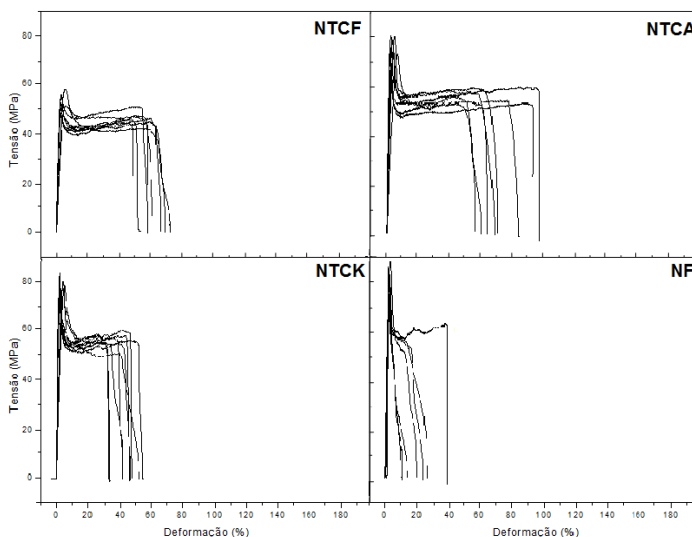


Figura 42: Ensaios de tração dos filmes de nanocompósitos 2,0 g de nanopartícula/100 g de PVAL.

Tabela 6: Dados dos ensaios de tração dos filmes de PVAL puro e dos filmes nanocompósitos de PVAL e diversas concentrações de nanopartículas. Sendo que a percentagem, neste caso, refere-se à quantidade de nanopartícula em 100 g de PVAL.

Amostra	Deformação na Ruptura (%)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Tensão de Ruptura (MPa)
PVAL	105 ± 2,4	4082 ± 175	55 ± 3,3
PVAL/NTCF 0,5 %	129 ± 6,5	3966 ± 341	57 ± 3,5
PVAL/NTCF 1,0 %	128 ± 8,7	3616 ± 371	54 ± 3,5
PVAL/NTCF 1,5 %	102 ± 7,7	3339 ± 235	53 ± 1,8
PVAL/NTCF 2,0 %	60 ± 5,0	3257 ± 264	46 ± 1,8
PVAL/NTCA 0,5 %	122 ± 18,4	3424 ± 470	55 ± 2,7
PVAL/NTCA 1,0%	156 ± 12,3	4107 ± 352	60 ± 1,8
PVAL/NTCA 1,5 %	134 ± 18,6	4023 ± 403	58 ± 2,2
PVAL/NTCA 2,0 %	74 ± 12,9	4171 ± 206	56 ± 2,1
PVAL/NTCK 0,5 %	153 ± 16,2	4478 ± 373	61 ± 5,0
PVAL/NTCK 2,0 %	43 ± 4,3	4589 ± 400	56 ± 1,9
PVAL/NF 0,5 %	162 ± 18,0	3932 ± 204	58 ± 3,3
PVAL/NF 2,0 %	16 ± 7,0	4095 ± 394	55 ± 2,3

4.7 BLENIDAS

4.7.1 Infravermelho FTIR

A avaliação dos grupos químicos e da reticulação da blenda de quitosana e PVAL com glutaraldeído foi realizada por espectroscopia IV. A Figura 43 apresenta o espectro de infravermelho do filme de PVAL puro, da blenda e da blenda reticulada. A Tabela 7 apresenta as principais bandas dos grupos funcionais do PVAL.

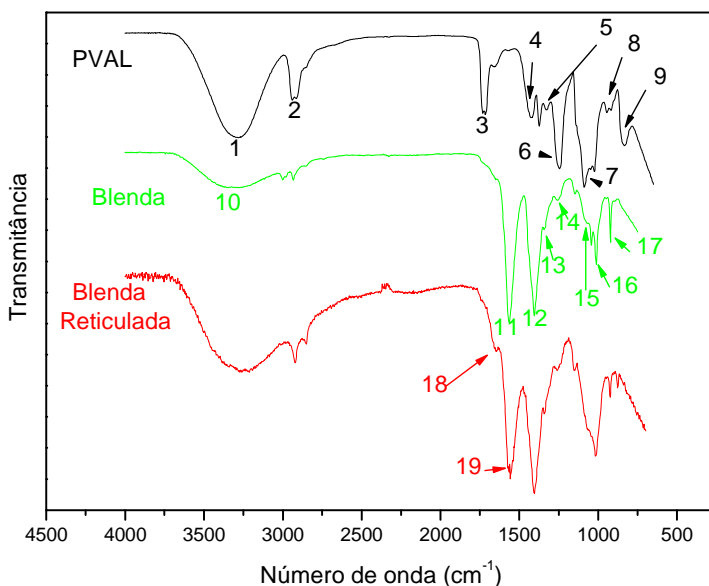


Figura 43: Espectroscopia de IV dos filmes de PVAL, blenda de PVAL/QTN e blenda reticulada de PVAL/QTN.

Os grupos químicos característicos do espectro de IV do PVAL encontram-se listados na Tabela 7, seguidos da respectiva numeração indicada na Figura 43. Comparando-se este espectro com o referente da blenda de PVAL/QTN, percebe-se que muitas bandas que se encontram em valores de números de onda próximos ficam sobrepostas com difícil identificação dos respectivos grupos químicos. A Tabela 8 apresenta as bandas características da QTN que, possivelmente contribuem para os picos enumerados no espectro de IV da blenda.

Comparando o espectro IV do PVAL com o da blenda, observou-se um alargamento da banda de número 1 para a banda de número 10, atribuída ao estiramento do OH e do -NH_2 . Houve ainda, a formação da banda de número 13, que pode ser atribuída à deformação do -NH_3^+ , estiramento do CO e deformação do OH devido à mistura dos polímeros (WANG; TURHAN e GUNASEKARAN, 2004 e RAO et al., 2006).

Tabela 7: Bandas de FTIR dos grupos químicos do espectro de IV avaliado de PVAL.

Número indicado na figura	Comprimento de onda (cm^{-1})	Grupos funcionais
1	3300	$\nu(\text{OH})$ OH...OH
2	2930	$\nu(\text{CH})$
3	1720	$\nu(\text{C}=\text{O})$
4	1430	$\delta(\text{CH})\text{-CH}_2$
5	1322	$\delta(\text{OH})\text{-C-OH}$
6	1251	$\nu_{\text{as}}(\text{C-O-H})$
7	1080	$\nu(\text{C-O})\text{-C-OH}$
8	925	$\delta(\text{CH})\text{-CH}_2$
9	835	$\delta(\text{C-C})$

Tabela 8: Relação das bandas de FTIR da blenda de PVAL/QTN com bandas de FTIR características da quitosana.

Número indicado na figura	Comprimento de onda (cm^{-1})	Grupos funcionais
10	3325	$\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{NH}_2)$
11	1580	Amida I ($\text{C}=\text{O}$)
12	1328	Amina III
13	1260	Amina I
14	1155	Amina II
15	1073	Estrutura Sacarídea
16	1010	C-O
17	916	Estrutura Sacarídea

Da mesma maneira que (WANG; TURHAN e GUNASEKARAN, 2004 e (COSTA JR. e MANSUR, 2008) obtiveram em seus trabalhos, na blenda reticulada observou-se a formação da banda número 18, referente à 1648 cm^{-1} , atribuída à ligação imina ($\text{C}=\text{N}$). Ainda, segundo COSTA JR. e MANSUR (2008) e colaboradores, na reticulação do PVAL/QTN com GA, haveria uma banda em 1558 cm^{-1} , onde, supõe-se que ela esteja ocorrendo na posição 19 (1570 cm^{-1}), estando sobreposta à banda referente à Amida I ($\text{C}=\text{O}$) (1580 cm^{-1}) e, possivelmente, outras bandas do PVAL.

4.7.2 Absorção de Água

As amostras avaliadas quanto a absorção de água quando submetidas à uma umidade relativa de 100 %, foram os filmes de PVAL e QTN puros, de PVAL/NTCF na proporção de 1 g de NTCF/100 g de PVAL e as blendas de PVAL/QTN e de PVAL/QTN reticuladas apenas por imersão na solução de GA e após ser mantida 1 min em solução de GA [1 % (m/m)]. Os valores da quantidade de água absorvida para as diferentes amostras estão apresentados na Tabela 9 e na Figura 44 apresenta o gráfico representando esses valores.

Tabela 9: Quantidade de água absorvida pelas amostras de PVAL, PVAL/NTCF e pelas blendas de PVAL/QTN em umidade relativa de 100 %.

Número da amostra	Nome da amostra	Quantidade de água absorvida (%)
1	PVAL	105
2	PVAL/NTCF ^(a)	69
3	QTN	139
4	PVAL/QTN	125
5	PVAL/QTN retic. ^(b)	83
6	PVAL/QTN retic. 1 min ^(c)	72

(a) 1 g de NTCF/100 g de PVAL, (b) filme imerso em solução de GA e retirado imediatamente, (c) filme mantido imerso em solução de GA por 1 min.

A amostra de PVAL pura absorve 105 % de água, na blenda de PVAL/QTN (que se encontra em uma relação mássica de 1:1 das unidades monoméricas), aumenta a absorção de água em 20 % devido a presença da quitosana, que possui anéis de monossacarídeos contendo grupos hidrofílicos que facilmente retêm/prendem as moléculas de água dentro dessas cavidades através de ligações de hidrogênio, além de possuir um considerável volume livre entre as cadeias. Em relação ao PVAL puro houve uma redução de 36 % da absorção de água ao se adicionar NTCF na proporção de 1 g de NTCF/100 g de PVAL. Comportamento análogo foi observado anteriormente (item 4.2), sendo determinada a presença de uma menor quantidade de água nos nanocompósitos obtidos com PVAL/NTCF. Como esperado, os filmes reticulados absorveram menor quantidade de água quando comparados à blenda sem reticulação, chegando a redução de 53 % para a blenda mantida por 1 min em solução de GA. Esse fato ocorre pois com a

formação de ligações cruzadas parte dos grupos hidrofílicos da blenda não está mais disponível para interagir com as moléculas de água presentes no meio, bem como devido a redução da mobilidade das cadeias e volume livre.

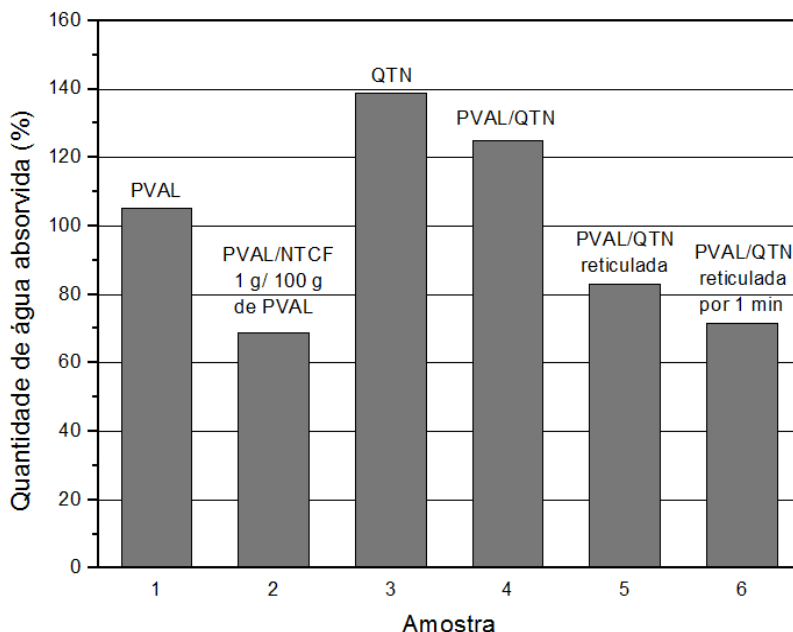


Figura 44: Quantidade de água absorvida pelas amostras descritas quando submetidas a uma umidade relativa de 100 %.

4.7.3 Condutividade Elétrica

Os valores de condutividade elétrica volumétrica das blends de PVAL/QTN e PVAL/QTN/NTCF 1 g de NTCTF/100 g da blenda, medidos pelo método do eletrômetro (item 3.2.3.4), estão apresentados na Tabela 10, juntamente com os valores da condutividade elétrica volumétrica do PVAL puro e PVAL/NTCF 1 g de NTCTF/100 g de PVAL, obtidos pelo mesmo método.

Tabela 10: Valores de condutividade elétrica dos filmes de PVAL e PVAL/QTN e dos nanocompósitos de PVAL/NTCF e PVAL/QTN/NTCF 1 g de NTCF/100 g de polímero.

Amostra	Condutividade elétrica volumétrica ($10^{-12} \text{ S.cm}^{-1}$)
PVAL	0,251
PVAL/NTCF	2,42
PVAL/QTN	100
PVAL/QTN/NTCF ¹	102

Nota-se que a adição da quitosana levou a um aumento de três ordens de grandeza no valor de condutividade elétrica volumétrica comparando com o filme de PVAL. No entanto, na concentração avaliada de 1 g de NTCF/100 g de polímero, o filme com PVAL como matriz já obteve um aumento de uma ordem de grandeza no valor de condutividade elétrica e, quando se utilizou a blenda como matriz, essa concentração de NTCF não mudou o valor da condutividade elétrica da blenda, não tendo atingido assim, o limiar de percolação nessa concentração avaliada.

5 CONCLUSÃO

A partir dos testes de dispersão, observou-se que os NTCF apresentaram uma dispersão mais eficiente quando comparados aos NTCA. A utilização do CTAB em solvente etanol induziu sedimentação das nanopartículas no fundo do tubo de ensaio, em contrapartida, sua utilização em meio aquoso se mostrou como sendo mais eficaz para a dispersão. Quanto aos solventes avaliados, a utilização da água e adição do surfactante apresentaram melhor dispersão dos nanotubos de carbono quando comparados com os filmes preparados utilizando etanol como solvente em ausência do surfactante.

Todas as curvas de análise térmica iniciaram o processo de decomposição do polímero na mesma faixa de temperatura, indicando que a presença da nanopartícula de carbono não influi nas temperaturas de decomposição do polímero. Entretanto, aparentemente ocorreu uma mudança de mecanismo de decomposição dos filmes de nanocompósitos devido aos diferentes metais e/ou impurezas presentes nos nanotubos utilizados.

As microestruturas das fraturas e superfícies dos filmes de nanocompósitos apresentaram-se densas e sem poros.

Os estudos de reologia mostraram que o aumento da temperatura gerou diminuição nos valores de viscosidade das soluções e que a quantidade de NTCF induz a um aumento na viscosidade do fluido até a concentração de 1,5 g de NTCF/100 g de PVAL.

Os valores de condutividade elétrica volumétrica dos nanocompósitos estudados neste trabalho, adicionando-se até 2 % do aditivo condutor em relação à matriz de PVAL, aumentaram até quatro ordens de grandeza comparados com a matriz pura. Para os filmes contendo NF, na concentração de 2 g de NF/100 g de PVAL, obteve-se um valor de duas ordens de grandeza inferiores às do valor de condutividade do nanocompósito contendo NTCF, tornando viável a utilização de nanotubos. Entretanto, utilizando a concentração de 10 g de nanopartícula/100 g de PVAL, os valores de condutividades elétricas dos filmes contendo NTCF e NF são da mesma ordem de grandeza. Para esse sistema e nestas proporções dos componentes a utilização de NF é viável. Diferentes pontos dos filmes contendo NTCF mostraram diferenças nos valores de condutividade elétrica, sugerindo que a dispersão não estava uniforme. Ocorreu um aumento nos valores de condutividade elétrica dos filmes de 0,3 e 1,5 g de NTCF/100 g de

PVAL conforme aumento da tensão aplicada, sendo essa variação mais acentuada no filme com maior quantidade de NTCF, que chega a aumentar a condutividade elétrica em uma ordem de grandeza do valor original.

Os ensaios de tração mostraram que nas menores concentrações de nanopartículas estudadas, há um aumento na deformação de ruptura dos nanocompósitos quando comparados ao PVAL puro. No entanto, com o aumento da concentração das nanopartículas, ocorreu uma diminuição nessa deformação.

A partir dos espectros de infravermelho das blendas foram observadas bandas características dos grupos funcionais provenientes do processo de reticulação. Como era de se esperar, a reticulação das blendas reduziu a absorção de água em umidade relativa de 100%. A adição da quitosana ao PVAL levou a um aumento no valor de condutividade elétrica volumétrica, mas quando em presença de 1 g de NTCF/100 g da blenda os valores são comparáveis com a matriz PVAL/QTN.

6 REFERÊNCIAS

- ARAÚJO, R. G. *Compósitos pvc / nanotubos de carbono: preparação e caracterização de propriedades elétricas, térmicas e mecânicas*. 2010. 103 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, 2010.
- ASHTON, H. C. The Incorporation of Nanomaterials into Polymer Media. *Polymer Nanocomposites Handbook*, CRC Press: Boca Raton, 2008.
- BARTHOLOME, C. et al. Influence of surface functionalization on the thermal and electrical properties of nanotube–PVA composites. *Composites Science and Technology*, v. 68, n. 12, p. 2568-257, 2008.
- CALLISTER JR, W. D. *Fundamentals of Materials Science and Engineering*. 5th. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- CHEAPTUBES. COOH Functionalized Nanotubes Specifications. 2008. Disponível em: <<http://www.cheaptubesinc.com/coohfunctionalizedcnts.htm>>. Acesso em: 05/06/2008.
- CHEAPTUBES. Multi Walled Nanotubes Specifications. 2008. Disponível em: <<http://www.cheaptubesinc.com/MWNTs.htm>>. Acesso em: 05/06/2008.
- CNT. Carbon Nanotube Specifications. 2010. Disponível em: <<http://www.carbonnanotube.biz/product2.html>>. Acesso em: 13/07/2010.
- COSTA JR., E. D. S. e MANSUR, H. S. Preparação e caracterização de blendas de quitosana/poli(álcool vinílico) reticuladas quimicamente com glutaraldeído para aplicação em engenharia de tecido. *Química Nova*, v. 31, n. 6, p. 1460-1466, 2008.

- COSTA-JÚNIOR, el al. Preparation and characterization of chitosan/poly(vinyl alcohol) chemically crosslinked blends for biomedical applications. *Carbohydrate Polymers*, v. 76, n. 3, p. 472–481, 2009.
- COUTO, G. G. *Nanopartículas de níquel: síntese, caracterização, propriedades e estudo de sua utilização como catalisadores na obtenção de nanotubos de carbono*. 2006. 127 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Paraná. Curitiba - PR, 2006.
- FAEZ, R. et al. Polímeros condutores intrínsecos e seu potencial em blindagem de radiações eletromagnéticas. *Polímeros*, v. 10, n. 3, p. 130-137, 2000.
- GACITUA, E. W.; BALLERINI, A. A. e ZHANG J. Polymer nanocomposites: Synthetic and natural fillers a review. *Ciencia y tecnologia*, v. 7, n. 3, p. 159-178, 2005.
- GIROTTTO, E. M. e SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente. *Química Nova* [S.l.], v. 25, n. 4, p. 639-647, 2002.
- HU, C.; YANG, C. e HU, S. Hydrophobic adsorption of surfactants on water-soluble carbon nanotubes: A simple approach to improve sensitivity and antifouling capacity of carbon nanotubes-based electrochemical sensors. *Electrochemistry Communications*, v. 9, n. 1, p. 128-134, 2007.
- HUNTER, D. L.; KAMENA K. W. e PAUL, D. R. Processing and properties of polymers modified by clays. *MRS Bulletin*, v. 32, n. 4, p. 323-327, 2007.
- IJIMA, S. e ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature* [S.l.], v. 363, p. 603-605, 1993.
- IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* [S.l.], v. 354, p. 56-58, 1991.

KOMAMENI, S. Nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry* 2, p. 1219-1230, 1992.

KROSCWITZ, J. I. Vinyl Alcohol Polymers. *Concise Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. New York: Wiley Interscience, 1990.

LEWANDOWSKA, K. Miscibility and thermal stability of poly(vinyl alcohol)/chitosan mixtures. *Thermochimica Acta*, v. 493, n. 1-2, p. 42-48, 2009.

LI, J. K.; WANG, N. e WU, X. S. Poly(vinyl alcohol) nanoparticles prepared by freezing-thawing process for protein/peptide drug delivery. *J. Control Release*, v. 56, n. 1-3, p. 117-126, 1998.

LIAO, S. H. et al. Preparation and properties of carbon nanotube-reinforced vinyl ester/nanocomposite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 176, p. 175–182, 2008.

MARTINS, J. N., *Preparação e caracterização de nanocompósitos de poli(fluoreto de vinilideno) com POSS e nanotubos de carbono*. 2010. 72 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – RS, 2010.

MARTINS, R. R., *Blendas de elastômero termoplástico SEBS e polianilina: preparação e avaliação das propriedades eletromecânicas*. 2008. 61 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina –SC, 2008.

MIAUDET, P. et al. Thermo-electrical properties of PVA–nanotube composite fibers. *Polymer*, v. 48, n. 14, p. 4068-4074, 2007.

NATIONAL SCIENCE AND TECHNOLOGY COUNCIL (NSTC). Nanotechnology Research Directions: IWGN Workshop Report, Washington: NSTC, 1999.

- NOVÁK, I.; KRUPA, I. e CHODÁK, I. Relation between electrical and mechanical properties in polyurethane/carbon black adhesives. *Journal of Materials Science Letters*, v. 21, p. 1039-1041, 2002.
- OKADA, A. et al. Synthesis and characterization of a nylon-6 clay hybrid. *Polymer Preparation*, v. 28, p. 447-448, 1987.
- OLIVEIRA, D. M. F. *Síntese e caracterização de óxidos metálicos nanoestruturados e sua utilização em nanocompósitos com poli(álcool vinílico)*. 2009. 153 p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá – PR, 2009.
- PARK, J. S.; PARK, J. W. e RUCKENSTEIN, E. Thermal and dynamic mechanical analysis of PVA/MC blend hydrogels. *Polymer*, v. 42, n. 9, p. 4271-4280, 2001.
- PENG, F. et al. Novel nanocomposite pervaporation membranes composed of poly(vinyl alcohol) and chitosan-wrapped carbon nanotube. *Journal of Membrane Science*, v. 300, n. 1-2, p. 13-19, 2007.
- PENG, Z.; KONG, L. X. e LI, S. D. Dynamic mechanical analysis of polyvinylalcohol/silica nanocomposite. *Synthetic Metals*, v. 152, n. 1-3, p. 25-28, 2005.
- RAO, P. S. et al. Preparation and performance of poly(vinyl alcohol)/polyethyleneimine blend membranes for the dehydration of 1,4-dioxane by pervaporation: Comparison with glutaraldehyde cross-linked membranes. *Separation and Purification Technology*, v. 48, n. 3, p. 244-254, 2006.
- RAUSCH, J.; ZHUANG, R.-C. e MÄDER, E. Surfactant assisted dispersion of functionalized multi-walled carbon nanotubes in aqueous media. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 41, n. 9, p. 1038-1046, 2010.
- RAUSCH, J.; ZHUANG, R.-C. e MÄDER, E. Surfactant assisted dispersion of functionalized multi-walled carbon nanotubes in aqueous media. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 41, [n. 9](#), p. 1038-1046, 2010.

- SADAHIRA, C. M. *Síntese, caracterização e avaliação do perfil de liberação in vitro de hidrogéis do álcool polivinílico pH sensitivos processados por métodos físico-químicos*. 2007. 76 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte - MG, 2007.
- SANTOS, J. C. C. e MANSUR H. S. Síntese e caracterização de nanocompósitos de poli(álcool vinílico)/nanotubos de carbono de paredes múltiplas para potencial aplicação biomédica. VI Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais. *Anais*. Sociedade Latino Americana de Órgãos Artificiais, Biomateriais e Engenharia de Tecidos (slabo), Gramado, 2010.
- SARON C. e FELISBERTI M. I. Ação de colorantes na degradação e estabilização de polímeros. *Química Nova*, v. 29, n. 1, p. 124-128, 2006.
- SPITALSKY, Z. et al. Carbon nanotube–polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. *Progress in Polymer Science*, v. 35, n. 3, p. 357-401, 2010.
- STRUMPLER, R.; GLATZ-REICHENBACH, J. Conducting polymer composites of zinc-filled urea-formaldehyde. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 33, n. 6, p. 3085-2015, 1999.
- WANG, T.; TURHAN, M. e GUNASEKARAN, S. Selected properties of pH-sensitive, biodegradable chitosan-poly(vinyl alcohol) hydrogel. *Polym. Int*, v. 53, n. 7, p. 911-918, 2004.
- WITT, M. A. Quitosana enxertada com anidrido ftálico e blendas de quitosana/poli (vinil álcool)/ácido sulfossuccínico para aplicação como condutores protônicos. 2008. 60 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis - SC, 2008.